

Untersuchungen zum Energieübergang zwischen Farbstoffen in monomolekularen Schichten

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Peter Tillmann
aus Frankfurt

Marburg 1966

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

Untersuchungen zum Energieübergang zwischen Farbstoffen in monomolekularen Schichten

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Peter Tillmann
aus Frankfurt

Marburg 1966



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg/Lahn als Dissertation angenommen
am: 22. April 1966

Tag der mündlichen Prüfung: 30. April 1966

Berichterstatter: Prof. Dr. H. Kuhn

Mitberichterstatter: Prof. Dr. F. H. Müller

Meinen lieben Eltern

INHALT

	Seite
1 Einleitung	7
1.1 Problemstellung	7
1.2 Formeln	10
2 Mischschichten von N,N'-Distearyl-cyanin- farbstoffen mit Cadmiumarachidat	11
2.1 Allgemeines Verhalten von Mischschichten	11
2.2 Mischschichten von N,N'-Distearyl-thia- cyanin-jodid mit Cadmiumarachidat	21
2.3 Mischschichten von N,N'-Distearyl-oxa- thia-cyanin-jodid mit Cadmiumarachidat	35
2.4 Mischschichten von N,N'-Distearyl-oxa- cyanin-jodid mit Cadmiumarachidat	44
3 Energiewanderung	59
3.1 Theorie	59
3.2 Energiewanderung von N,N'-Distearyl-oxa- cyanin-jodid zu N,N'-Distearyl-thia- cyanin-jodid	66
4 Experimenteller Teil	88
4.1 Chemikalien	88
4.2 Herstellung der Proben	88
4.3 Messung der Proben	94
5 Zusammenfassung	96
6 Literatur	98



Digitized by the Internet Archive
in 2026

1 EINLEITUNG

1.1 Problemstellung

In vorangehenden Arbeiten ((1) - (5)) wurden Anordnungen beschrieben, an denen der von PERRIN (6) postulierte strahlungslose Energieübergang von einem angeregten Farbstoffmolekül F_1 zu einem zweiten nicht angeregten Farbstoffmolekül F_2 , das sich im Abstand d (z.B. 50 Å) von F_1 befindet, nachgewiesen werden kann. Auf einer monomolekularen Schicht von F_1 werden nach der Methode von LANGMUIR (7) und BLODGETT (8) Aufbauschichten aus monomolekularen Bariumstearatschichten aufgebracht und diese mit einer monomolekularen Schicht des Farbstoffs F_2 bedeckt. Bestrahlt man diese Anordnung mit Licht, das von F_1 , nicht aber von F_2 absorbiert wird, dann beobachtet man bei großem Abstand der beiden Farbstoffschichten ($d > 150$ Å) die Fluoreszenz von F_1 , bei kleinem Abstand dagegen ($d < 150$ Å) die Fluoreszenz von F_2 . Die F_1 -Moleküle haben ihre Anregungsenergie im letzteren Fall an die F_2 -Moleküle abgegeben. Durch Variation der Zahl der Zwischenschichten läßt sich das Abstandsgesetz für die Wahrscheinlichkeit des Energieübergangs ermitteln.

Als Substanzen F_1 und F_2 wurden Cyaninfarbstoffe und aromatische Kohlenwasserstoffe untersucht. Die Cyaninfarbstoffe wurden aus wässriger Lösung in mono-

molekularer Schicht an der Oberfläche von mit Aufbauschichten aus Bariumstearat bedeckten Glasplättchen adsorbiert, die aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden in monomolekularen Mischschichten mit Bariumstearat auf die Glasträger aufgezogen.

Um eindeutige Aussagen über das Abstandsgesetz des Energieübergangs machen zu können, müssen die Abstände zwischen den monomolekularen Farbstoffschichten von F_1 und F_2 eindeutig definiert sein, es muß vor allem sicher sein, daß die Moleküle nicht durch Diffusionseffekte ihre gegenseitige Lage verändern. Im Fall der adsorbierten Cyaninfarbstoffe lassen einige Untersuchungen (9) darauf schließen, daß die Moleküle durch die Stearatschichten hindurch diffundieren können.

Um die Cyaninfarbstoffe besser zu fixieren, wurden sie mit Stearylketten versehen. Diese N,N'-Distearylcyanine sind oberflächenaktiv. Ähnlich wie aus Stearinsäure lassen sich aus ihnen allein oder in Mischung mit Arachinsäure Aufbauschichten herstellen, in denen die Farbstoffmoleküle nicht mehr diffundieren (10).

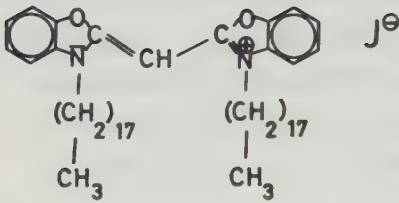
Im folgenden werden Untersuchungen beschrieben, die an solchen Mischschichten angestellt wurden. Untersucht wurde Arachinsäure gemischt

mit N,N'-Distearyl-oxa-cyanin-jodid (Farbstoff O),
mit N,N'-Distearyl-thia-cyanin-jodid (Farbstoff S)
und mit N,N'-Distearyl-oxa-thia-cyanin-jodid (Farbstoff M).

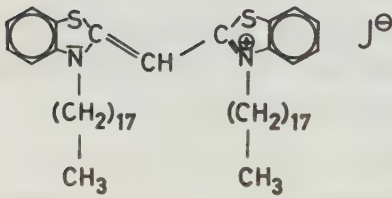
Die Eigenschaften von Filmen, die aus diesen Verbindungen auf Wasseroberflächen erzeugt werden (Viskosität, Flächenbedarf, Fluoreszenzfarbe etc.) hängen von den Spreitbedingungen (Oberflächenschub, Temperatur, Zusammensetzung des Bades etc.) und vom Mischungsverhältnis Farbstoff/Fettsäure ab. Die optischen Eigenschaften (Absorption, Fluoreszenz etc.) der aus ihnen hergestellten Aufbauschichten sind darüber hinaus noch abhängig von der Schichtenfolge des Aufbausystems.

Aus den beschriebenen Mischschichten werden Systeme aufgebaut, an denen der strahlungslose Energieübergang nach PERRIN (6) beobachtet werden kann. Insbesondere wird die Energiewanderung von Farbstoff O zu Farbstoff S untersucht.

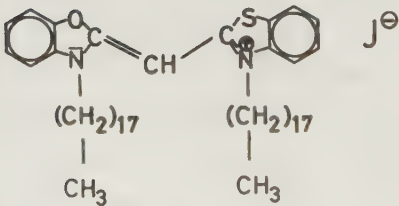
1.2 Formeln



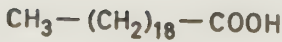
N,N'-Distearyl-
oxa-cyanin-jodid
(Farbstoff O)



N,N'-Distearyl-
thia-cyanin-jodid
(Farbstoff S)



N,N'-Distearyl-oxa-
thia-cyanin-jodid
(Farbstoff M)



Arachinsäure

2 MISCHSCHICHTEN VON N,N'-DISTEARYL-CYANIN-FARBSTOFFEN MIT CADMIUM-ARACHIDAT

2.1 Allgemeines Verhalten von Mischschichten

Nach LANGMUIR (7) und BLODGETT (8) kann man monomolekulare Filme von Fettsäuren erhalten, wenn man z.B. eine Lösung von Arachinsäure in Chloroform auf die Oberfläche einer wässrigen CdCl_2 -Lösung ($c = 3 \times 10^{-4} \text{ m}$) vom pH 5-6 tropft und nach Verdunsten des Chloroforms die auf der Oberfläche entstandene Schicht mit einem Oberflächenschub von $\pi = 30 \text{ dyn/cm}$ komprimiert.

Taucht man einen Objektträger in diesen Film ein und zieht ihn wieder heraus, so findet man, daß beim Austauschen eine monomolekulare Schicht von Cadmium-arachidat aufgezogen wird, die Oberfläche des Trägers ist wasserabstoßend (hydrophob) geworden. Taucht man den hydrophoben Träger wieder ein, so zieht eine Schicht auf, ebenso beim Austauschen. Der Träger ist nach dem Austauschen wieder hydrophob.

Fig. 1 zeigt das Schubflächendiagramm (mittlere Fläche pro Molekül der Schicht (φ) gegen Oberflächenschub (π)) von Cadmiumarachidat. Man findet, daß im Schubbereich $\pi = 10-60 \text{ dyn/cm}$ die Kompressibilität des Films sehr klein ist. Daraus folgt, daß kleine Schubschwankungen, wie sie beim Aufziehen der Schichten

nicht zu vermeiden sind, praktisch keine Flächenänderungen hervorrufen. Der Schnittpunkt der Wendetangente an diese Kurve mit der Abszisse gibt den mittleren Flächenbedarf pro Molekül der Schicht bei $\pi = 0$, die Größe $\bar{\varphi}$. Für Cadmiumarachidat ist nach Fig. 1 $\bar{\varphi} = 19.5 \text{ \AA}^2$.

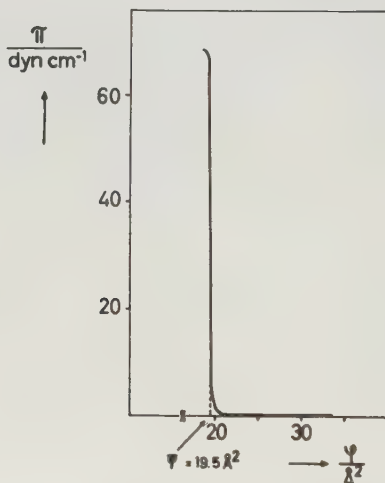


Fig. 1: Schubflächendiagramm von Cadmiumarachidat

Bad: H_2O bidest. mit CdCl_2 ($2.5 \times 10^{-4} \text{ m}$) pH 5

Ähnlich verhalten sich verschiedene andere oberflächenaktive Substanzen. Ionische Farbstoffe (z.B. Cyanine) werden oberflächenaktiv, wenn man sie mit langen Paraffinketten (z.B. Stearylresten) versieht. Solche N,N'-Distearyl-cyanine lassen sich auf Wasseroberflächen

spreiten, und man kann aus ihnen Aufbauschichten herstellen. Sie sind allerdings keine guten Schichtbildner. In dem Schubflächendiagramm (Fig. 2) eines Films von N,N'-Distearyl-oxa-cyanin-jodid findet man keinen Bereich sehr geringer Kompressibilität, die Schicht läßt sich reversibel bis zum Kollaps (bei $\pi > 30$ dyn/cm, Punkt B) komprimieren. Bei stärkerer Kompression verhalten sich die Filme nicht mehr reversibel, wie sich aus Fig. 2 ergibt, die durch Fortschreiten von A über B zurück nach A und weiter nach C D E erhalten wurde. Infolge der großen Kompressibilität des Films bewirken Schubschwankungen beim Tauchen Schwankungen der φ -Werte, und es ziehen damit Schichten verschieden dichter Packung auf.

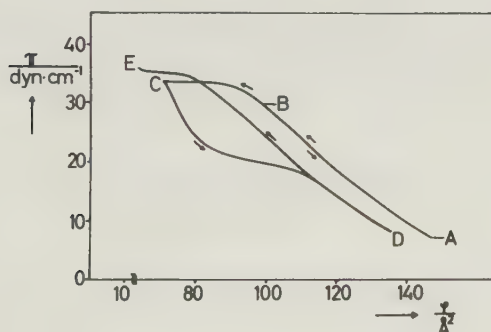


Fig. 2: Schubflächendiagramm von N,N'-Distearyl-oxa-cyanin-jodid, Bad: H₂O bidest., pH 5

Aus Messungen an Kalottenmodellen findet man, daß ein Schnitt durch den Chromophor parallel zur Molekülebene eine Fläche von $110 \text{ \AA}^2$ hat. Die Schnittfläche senkrecht dazu parallel zur Längsachse des Chromophors beträgt $55 \text{ \AA}^2$. Wenn man annimmt, daß die Längsachse des Chromophors parallel zur Schichtebene ausgerichtet ist, dann nehmen im günstigsten Fall die Paraffinketten nur etwa $2/3$ der vorhandenen Fläche ein. Die Filme können deshalb nicht so stabil gepackt sein.

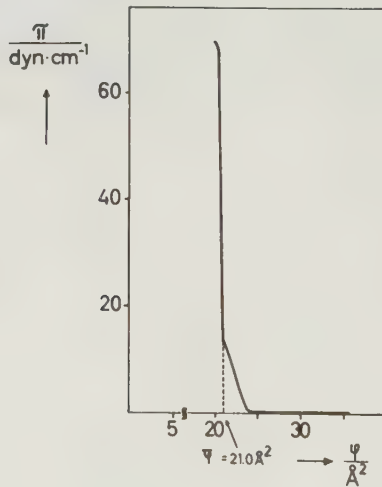


Fig. 3 : Schubflächendiagramm einer Mischung von

N, N'-Distearyl-oxa-cyanin-jodid mit Cadmium-arachidat, $x_F = 0.048$

Bad : H_2O bidest. mit CdCl_2 ($2.5 \times 10^{-4} \text{ m}$), pH 5

Stabilere Filme erhält man, wenn man die stearylisierten Cyaninfarbstoffe mit Arachinsäure gemischt spreitet. In Fig. 3 ist das Schubflächendiagramm einer Mischung von N,N'-Distearyl-oxa-cyanin-jodid mit Cadmiumarachidat (Molenbruch des Farbstoffs in der Mischung $x_F = 0.048$) dargestellt. $\bar{\varphi}$, das man in der beschriebenen Weise als Schnittpunkt der Wendetangente an die Kurve mit der Abszisse erhält, ist hier der mittlere Flächenbedarf pro Molekül der Mischung und ist durch Gleichung 2-1 bestimmt.

$$2-1 \quad \bar{\varphi} = x_F \varphi_F + (1-x_F) \varphi_A$$

φ_F ist der Flächenbedarf pro Farbstoffmolekül

φ_A ist der Flächenbedarf pro Arachinsäuremolekül

Aus Messungen an reinen Arachidatfilmen findet man

$\varphi_A = 19.5 \text{ \AA}^2$ (vgl. Fig. 1). Aus dem in Fig. 3 erhaltenen Wert $\bar{\varphi} = 21.0 \text{ \AA}^2$ erhält man dann nach 2-1

$$\varphi_F = \frac{21.0 - (1 - 0.048) 19.5}{0.048} \text{ \AA}^2 = 50 \text{ \AA}^2$$

Die Ergebnisse entsprechender Messungen bei anderen Farbstoffkonzentrationen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

x_F	$\psi [\text{\AA}^2]$	$\psi_F [\text{\AA}^2]$
0.010	20.2	(90)
0.020	20.0	45
0.0245	20.1	45
0.048	21.0	50
0.167	23.3	44

Es ergibt sich im Mittel $\psi_F = 46 \text{\AA}^2$, ein Wert, der etwa der Fläche zweier Arachidatmoleküle entspricht, aber kleiner ist als die vom Chromophor beanspruchte Fläche, die, wie erwähnt, $55 \text{\AA}^2$ bis $110 \text{\AA}^2$ beträgt, wenn die Längsachse des Chromophors in der Schichtebene liegt. Dieses Ergebnis kann man verstehen, wenn man annimmt, daß nur die Stearylketten der Farbstoffmoleküle in die Arachidatschicht eingebaut werden. Die von einem Farbstoffmolekül beanspruchte Fläche entspräche dann dem Querschnitt zweier Paraffinketten ($39 \text{\AA}^2$), was mit dem Meßwert $\psi_F = 46 \text{\AA}^2$ gut übereinstimmt.

Die Schubflächendiagramme zeigen, daß Filme mit Farbstoffkonzentrationen $x_F > 0.2$ sich sehr ähnlich verhalten wie Filme aus reinem Cadmiumarachidat, während das Verhalten von Filmen höherer Konzentration dem reiner Farbstofffilme entspricht. Es folgt daraus, daß mindestens 5 Arachidatmoleküle pro Farbstoffmolekül nötig sind, um den Film zu stabilisieren.

Es liegt nahe, anzunehmen, daß diese 5 Arachidatmoleküle gerade den Raum ausfüllen, der über einem Farbstoffchromophor zur Verfügung steht. 5 Arachidatmoleküle beanspruchen eine Fläche von $100 \text{ \AA}^2$, ein Wert, der der Schnittfläche des Farbstoffchromophors parallel zur Molekülebene entspricht. Nach dieser Vorstellung liegt der Farbstoffchromophor mit seiner Molekülebene parallel zur Schichtebene, seine beiden Stearylreste stehen senkrecht dazu parallel zu den aliphatischen Ketten der Arachidatmoleküle. Diese Annahme über den Bau der Mischschichten wird auch durch andere Beobachtungen gestützt, über die in dieser Arbeit noch berichtet wird.

Diese im wesentlichen bei Filmen des Distearyl-oxacyanins erhaltenen Ergebnisse lassen sich auf die beiden anderen untersuchten Cyanine, Distearyl-oxa-thia-cyanin und Distearyl-thia-cyanin, übertragen, da die Farbstoffmoleküle praktisch gleiche Abmessungen haben und sich auch im oberflächenaktiven Verhalten sehr wenig unterscheiden.

Aus den Mischfilmen lassen sich Aufbauschichten verschiedener Anordnung herstellen. Taucht man ein hydrophobiertes Gläschen in eine Lösung, die mit einem solchen Mischfilm bedeckt ist und zieht es dann wieder heraus, so erhält man eine Doppelschicht, in der die hydrophilen Chromophore der beiden Schichten direkt aufeinander liegen (Fig. 4a). Entfernt man dagegen nach dem Eintauchen des Gläschens den Oberflächenfilm und spreitet

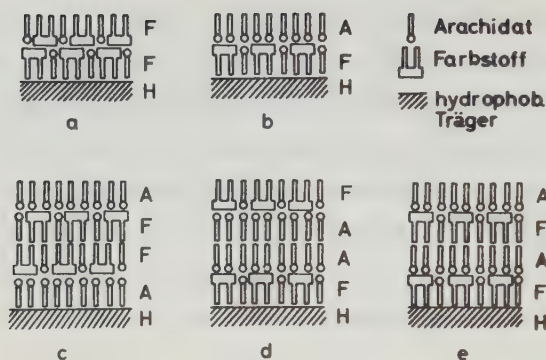


Fig. 4 : Aufbauschichten mit verschiedener Schichtenfolge

reine Arachinsäure, dann erhält man nach dem Austauschen eine Doppelschicht, in der die Chromophore des Mischfilms den Karboxylgruppen der Arachidatschicht direkt benachbart sind (Fig. 4b). Entsprechend lassen sich Anordnungen herstellen, in denen die Chromophore zweier Mischschichten durch Zwischenschichten aus Arachidat in definiertem Abstand voneinander gehalten werden (Fig. 4c-e).

Um solche Aufbauschichten leichter beschreiben zu können, werden im folgenden die nachstehend genannten Abkürzungen zur Kennzeichnung des Probenaufbaus verwandt.

A Cadmiumarachidat-Schicht

$F(x_F)$ Mischschicht Farbstoff F/Cadmiumarachidat,
 Molenbruch des Farbstoffs x_F

F = O	N,N'-Distearyl-oxa-cyanin-jodid
F = S	N,N'-Distearyl-thia-cyanin-jodid
F = M	N,N'-Distearyl-oxa-thia-cyanin-jodid
G	Glasträger
H	mit Dimethyl-dichlor-silan hydrophobierter Glasträger (Herstellung vgl. Abschnitt 4.2)

Beispielsweise bedeutet H O(0.05) O(0.05) einen hydrophobierten Glasträger, der auf beiden Seiten mit einer Doppelschicht Distearyl-oxa-cyanin/Arachidat vom Molenbruch $x_0 = 0.05$ bedeckt ist.

Die Extinktions- und Fluoreszenzspektren der Mischschichten unterscheiden sich von den Lösungsspektren der Farbstoffe. Sie sind auch verschieden von den Spektren mikrokristalliner Proben, die man erhält, wenn man den Farbstoff in Chloroform gelöst auf einen Objektträger auftröpfelt und das Lösungsmittel verdunsten läßt.

Es zeigt sich, daß die Spektren der Mischschichten sich in Abhängigkeit vom Molenbruch x_F des Farbstoffs ändern. Es ist anzunehmen, daß diese Veränderung auf das Auftreten von Assoziaten zurückzuführen ist. WIEGAND (11) hat am Beispiel des N,N'-Distearyl-oxa-carbocyanin-jodids durch Untersuchung der Spektren bei verschiedenen Werten von x_F nachgewiesen, daß ein Monomeren-Dimeren-Gleichgewicht des Farbstoffs vorliegt.

Viele der hier untersuchten Absorptions- und Fluoreszenzspektren zeigen zwei Maxima oder ein Maximum und eine Schulter. Im folgenden wird mit V_E das Verhältnis

der Extinktion im Maximum der langwelligen Absorptionsbande (E_L) zu der im Maximum der kurzwelligen Absorptionsbande (E_K) bezeichnet. V_I ist das Verhältnis der Fluoreszenzintensität im Maximum der kurzwelligen Fluoreszenzbande (I_K) zu der im Maximum der langwelligen Fluoreszenzbande (I_L).

$$2-2 \quad V_E = \frac{E_L}{E_K}$$

$$2-3 \quad V_I = \frac{I_K}{I_L}$$

2.2 Mischschichten von N,N'-Distearyl-thia-cyanin- jodid mit Cadmiumarachidat

2.2.1

Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Farbstoffs in Lösung (Chloroform) sind in Fig. 5 dargestellt, die Spektren einer mikrokristallinen Probe zeigt Fig. 6.

Das Absorptionsspektrum in Lösung zeigt eine Bande mit einem Maximum bei $23\,200\text{ cm}^{-1}$ mit kurzwelliger Schulter bei $24\,000\text{ cm}^{-1}$, die kristalline Probe hat zwei Absorptionsmaxima bei $22\,700\text{ cm}^{-1}$ und $23\,900\text{ cm}^{-1}$. In Fluoreszenz ist in beiden Fällen nur eine breite Bande zu beobachten, die in Lösung bei $20\,500\text{ cm}^{-1}$, im Kristall bei $20\,200\text{ cm}^{-1}$ liegt. Die langwellige Verschiebung der Kristallspektren gegenüber den Lösungsspektren ist auf die Wechselwirkung der Moleküle im Kristallverband zurückzuführen, die die Anregungsenergie erniedrigt.

2.2.2

Mischfilme des Farbstoffs S mit Cadmiumarachidat zeigen bei geringem Farbstoffanteil ($x_S = 0.001$ bis $x_S = 0.048$) eine dem Arachidat vergleichbare Viskosität. Aufbauschichten lassen sich leicht herstellen. Mit zunehmenden Werten von x_S werden die Filme stärker viskos und erreichen etwa bei $x_S \approx 0.2$ eine maximale Viskosität. Es gelingt nicht,

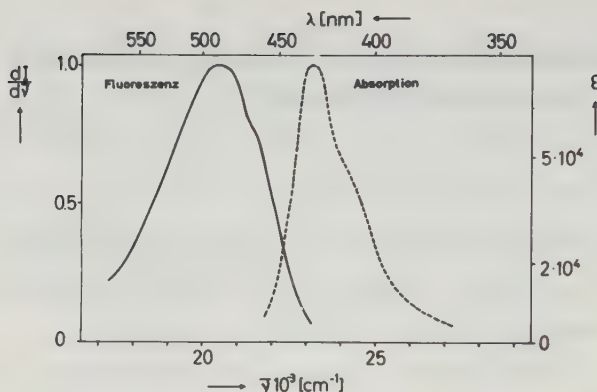


Fig. 5 : Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer Lösung von N,N'-Distearyl-thia-cyanin-jodid in Chloroform
gestrichelte Linie: molarer dekadischer Extinktionskoeffizient ϵ als Funktion der Wellenzahl $\bar{\nu}$
durchgezogene Linie: $\frac{dI}{d\nu}$ gegen $\bar{\nu}$ (dI ist die im Wellenzahlintervall $\bar{\nu}$ bis $\bar{\nu} + d\bar{\nu}$ ausgestrahlte Fluoreszenzenergie in willkürlichen Einheiten)

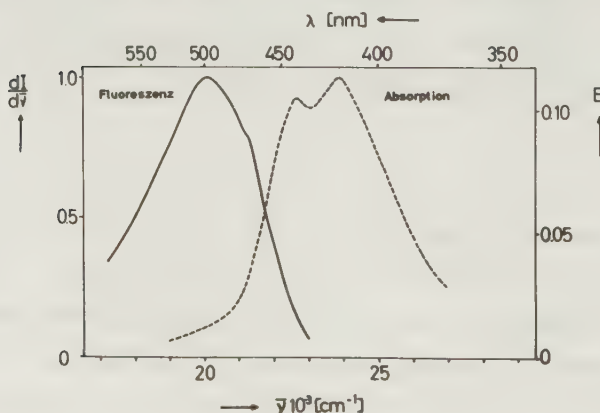


Fig. 6 : Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer mikrokristallinen Probe von N,N'-Distearyl-thia-cyanin-jodid
gestrichelte Linie: Extinktion E gegen $\bar{\nu}$
durchgezogene Linie: Fluoreszenz $\frac{dI}{d\nu}$ gegen $\bar{\nu}$

aus den Filmen des Farbstoffs S mit $x_S = 0.2$ Schichten aufzuziehen. Im Licht einer Uviollampe zeigen die Filme eine grüne Fluoreszenz. Man erkennt aus der Fluoreszenz des Films, daß beim Tauchen in einen steifen Film ($x_S = 0.2$) zunächst der dem eintauchenden Gläschen direkt benachbarte Teil des Films aufzieht. Der Film reißt aber bald am Gläschen ab, da wegen der großen Viskosität der Film auch bei sehr langsamem Tauchen (Tauchgeschwindigkeit 0.1 mm/sec) nicht durch den Schwimmer nachgeschoben wird, wie es bei weniger viskosen Filmen geschieht. Steigert man den Farbstoffgehalt der Filme weiter, dann nimmt die Filmviskosität wieder ab, und man erhält schließlich bei $x_S = 1$ einen sehr beweglichen Film.

2.2.3

Fig. 7a zeigt die Spektren eines hydrophobierten Plättchens, das auf beiden Seiten über einer Arachidatschicht eine Mischschicht vom Molenbruch $x_S = 0.091$ trägt (H A S (0.091)). Entsprechend sind in Fig. 7b bis Fig. 7e an Aufbauschichten vom Molenbruch $x_S < 0.091$ erhaltene Spektren dargestellt.

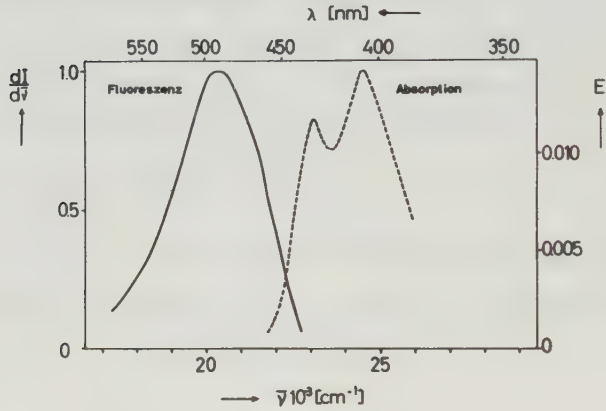
In Tabelle 2 sind die Wellenzahlen der Maxima der Absorption ($\bar{\nu}(E)$) und der Fluoreszenz ($\bar{\nu}(I)$) und die Werte für V_E und V_I (vgl. Abschnitt 2.1) dargestellt.

Bei kleiner Konzentration ($x_S = 0.001$) ist ähnlich wie in Lösung eine Absorptionsbande mit kurzweiliger Schulter

Fig. 7 : Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Schichtensystemen des Aufbaus $H(A S(x_S))_n$

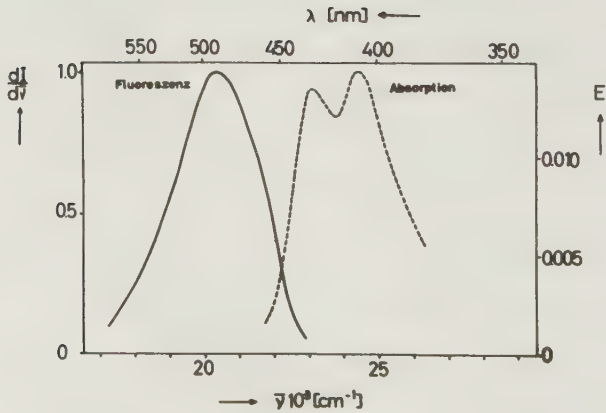
gestrichelte Linie : E gegen $\bar{\nu}$

durchgezogene Linie : $\frac{dI}{d\bar{\nu}}$ gegen $\bar{\nu}$



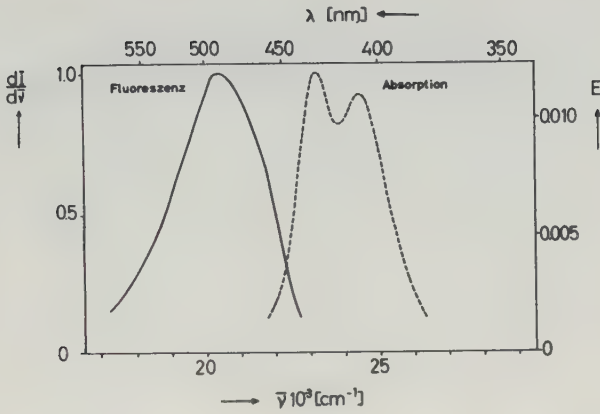
a) $x_S = 0.091$

$n = 1$



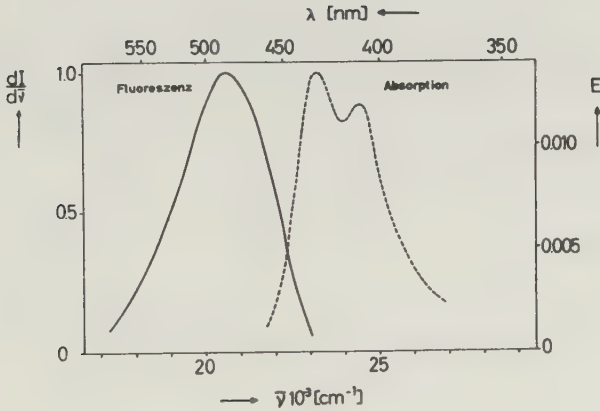
b) $x_S = 0.048$

$n = 2$



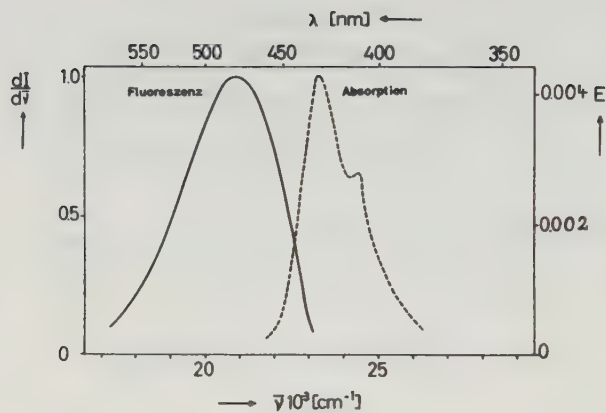
c) $x_S = 0.020$

$n = 4$

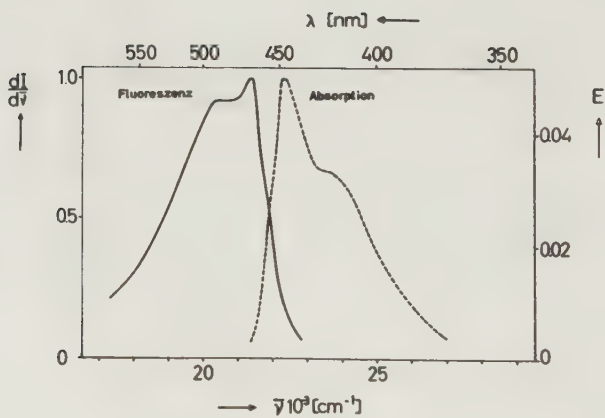


d) $x_S = 0.010$

$n = 8$



e) $x_S = 0.001$ $n = 30$



f) $x_S = 0.500$ $n = 1$

Tabelle 2

x_S	Probenaufbau	$\overline{\nu}(E_L) [cm^{-1}]$	$\overline{\nu}(E_K) [cm^{-1}]$	v_E	$\overline{\nu}(I_K) [cm^{-1}]$	$\overline{\nu}(I_L) [cm^{-1}]$	v_I
0.001	H (A S) ₃₀	23 200	24 400	1.50	-	21 000	- vgl. Fig. 7e
0.010	H (A S) ₈	23 200	24 400	1.14	-	20 600	- vgl. Fig. 7d
0.020	H (A S) ₄	23 200	24 400	1.09	-	20 400	- vgl. Fig. 7c
0.048	H (A S) ₂	23 100	24 400	0.94	-	20 400	- vgl. Fig. 7b
0.091	H A S	23 100	24 600	0.83	-	20 400	- vgl. Fig. 7a
0.125	H A S	23 100	24 600	0.82	-	20 400	-
0.500	H A S	22 400	23 900 Sch*	(1.54)	21 400	20 400 Sch	(1.09) vgl. Fig. 7f

* Sch = Schulter

zu beobachten. Bei steigender Konzentration wird diese Schulter zur Hauptbande ($0.2 > x_S > 0.05$). Der Abstand der beiden Maxima vergrößert sich dabei von $1\ 200\text{ cm}^{-1}$ auf $1\ 500\text{ cm}^{-1}$. In Fluoreszenz zeigen die Proben nur eine Bande, die sich mit wachsender Konzentration langwellig verschiebt. Diese Konzentrationsabhängigkeit der Spektren der Mischschichten entspricht dem Verhalten der Cyaninfarbstoffe in wässriger Lösung (14). In verdünnten Lösungen findet man die Absorptionsbande der Monomeren, mit wachsender Farbstoffkonzentration beobachtet man, daß diese Bande zugunsten einer kurzwelligen Bande abnimmt, die schließlich bei hoher Konzentration zur Hauptbande wird. Diese kurzwellige Bande wird durch die Absorption der Dimeren hervorgerufen. In organischen (unpolaren) Lösungsmitteln erhält man nur die Absorption der Monomeren.

Es ist also anzunehmen, daß die Farbstoffmoleküle sich in den Schichten ähnlich wie in Lösung bei steigender Konzentration zu Dimeren zusammenlagern. Die Absorption bei $23\ 200\text{ cm}^{-1}$ wäre demnach den Monomeren, die bei $24\ 400\text{ cm}^{-1}$ den Dimeren zuzuschreiben.

Bei noch größerer Farbstoffkonzentration ($x_S = 0.5$, Fig. 7f) beobachtet man im Absorptionsspektrum eine Bande bei $22\ 400\text{ cm}^{-1}$, die um 800 cm^{-1} langwellig gegenüber der Monomerenbande verschoben ist. Die Bande hat eine kurzwellige Schulter bei $23\ 700\text{ cm}^{-1}$. In Fluoreszenz beobachtet man eine schmale Bande bei $21\ 400\text{ cm}^{-1}$ mit Schulter bei $20\ 400\text{ cm}^{-1}$ (an der Stelle des Fluoreszenzmaximums bei kleineren x_S -Werten).

Ein entsprechendes Verhalten ist von SCHEIBE (13) an Lösungen von Pseudo-isocyanin beschrieben worden. Bei hohen Konzentrationen tritt eine schmale, gegenüber der Monomerenabsorption langwellig verschobene Absorptionsbande auf, die beim Erwärmen verschwindet. Diese Bande wird geldrollenartigen Polymeren zugeschrieben. Gleichartige Beobachtungen wurden an Farbstoffproben gemacht, die an Glas oder Glimmer adsorbiert waren. Aus Röntgenstrukturuntersuchungen solcher Proben ergab sich, daß die Moleküle mit ihrer Längsachse schraubenförmig gegeneinander versetzt und gegen die Längsachse der Polymeren geneigt sind. Man beobachtet eine schmale Fluoreszenzbande, deren Maximum nur sehr wenig gegenüber dem Absorptionsmaximum verschoben ist. Von SCHEIBE wird angenommen, daß sich je nach Konzentration der Lösung 3 bis 500 Moleküle zu den Polymeren zusammenlagern. Die Polymerenbande wird mit steigendem Polymerisationsgrad schmaler.

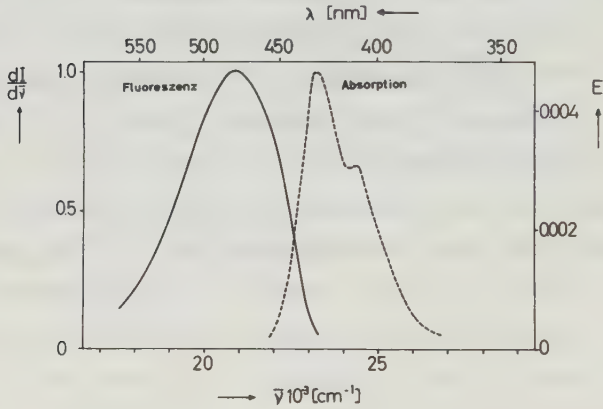
2.2.4

Die bisher dargestellten Ergebnisse wurden an Proben des Aufbaus $H(A S)_n$ (Fig. 4b) erhalten, bei denen jede Farbstoff-Mischschicht durch eine Arachidatschicht von der nächsten Schicht getrennt ist. Diesen Spektren sind in Fig. 8a bis Fig. 8d die Spektren einiger Proben des Aufbaus $H(S S)_n$ (Fig. 4a) gegenübergestellt, in denen jeweils die Chromophore zweier Farbstoffschichten direkt aufeinander liegen.

Fig. 8 : Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Schichtensystemen des Aufbaus $H (S (x_S) S (x_S))_n$

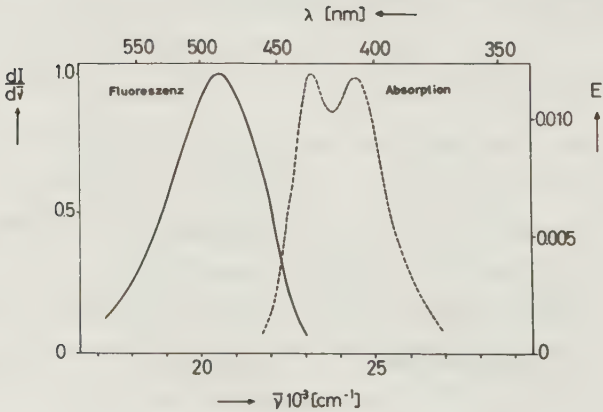
gestrichelte Linie : E gegen $\sqrt{\nu}$

durchgezogene Linie : $\frac{dI}{d\nu}$ gegen $\sqrt{\nu}$



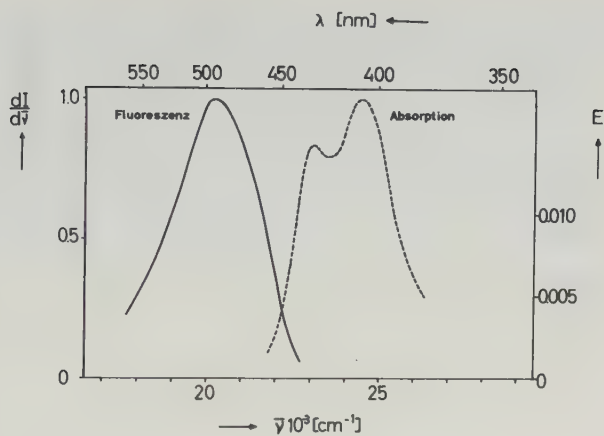
a) $x_S = 0.001$

$n = 15$

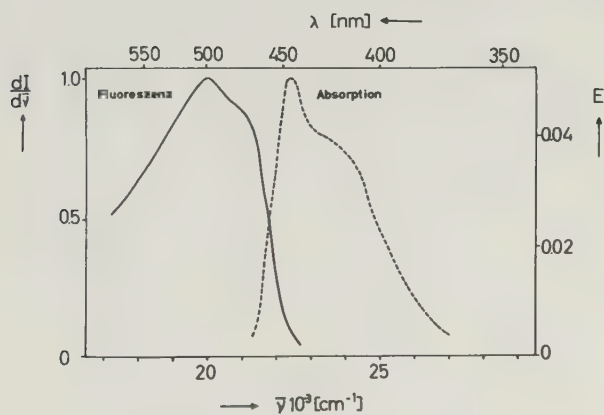


b) $x_S = 0.010$

$n = 4$



c) $x_S = 0.048$ $n = 1$



d) $x_S = 0.500$ $n = 1$

Tabelle 3

x_s	Probenaufbau	$\bar{\nu}(\nu_L) \left[\text{cm}^{-1} \right]$	$\bar{\nu}(\nu_K) \left[\text{cm}^{-1} \right]$	ν_E	$\bar{\nu}(\nu_K) \left[\text{cm}^{-1} \right]$	$\bar{\nu}(\nu_L) \left[\text{cm}^{-1} \right]$	ν_I
0.001	H (S S) ₁₅	23 200	24 400	1.56	-	20 800	- $\nu_{GL} \cdot F_{1g} \cdot 8a$
0.010	H (S S) ₄	23 200	24 400	0.98	-	20 600	- $\nu_{GL} \cdot F_{1g} \cdot 8b$
0.020	H (S S) ₂	23 200	24 400	0.88	-	20 300	-
0.048	H S S	23 100	24 600	0.84	-	20 200	- $\nu_{GL} \cdot F_{1g} \cdot 8c$
0.091	H S S	23 100	24 600	0.79	-	20 200	-
0.125	H S S	23 100	24 500	0.70	21 000 Sch*	20 000	(0.86)
0.500	H S S	23 200	24 200 Sch	(1.39)	21 200 Sch	20 000	(0.85) $\nu_{GL} \cdot F_{1g} \cdot 8d$

* Sch = Schulter

Die Ergebnisse der vollständigen Meßreihe sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Spektren der H S S - Proben sind denen der H A S - Proben sehr ähnlich. Bemerkenswert ist, daß die im vorigen Abschnitt dargestellten Konzentrationseffekte hier schon bei geringeren Konzentrationen zu beobachten sind. Schon bei $x_S = 0.01$ ist im Fall $H(S S)_n$ die Dimerenbande größer als die Monomerenbande, ein Effekt, der in der H A S - Reihe erst bei Konzentrationen $x_S > 0.02$ zu beobachten ist. Die Polymerenbande ist im Fall $H(S S)_n$ in Fluoreszenz bei $x_S = 0.125$ als Schulter angedeutet, während sie bei gleichem x_S im Fall $H(A S)_n$ nicht beobachtet wird. Beim Molenbruch $x_S = 0.500$ stimmen die Spektren für $H(S S)_n$ und $H(A S)_n$ im wesentlichen überein.

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß auch Farbstoffe aus zwei verschiedenen Schichten miteinander in Wechselwirkung treten können, wenn das Schichtensystem so aufgebaut ist, daß die hydrophilen Gruppen der Schichten direkt aufeinander liegen (Fig. 4a).

Eine Doppelschicht vom Aufbau H A S ($x_S = g$) hat ebenso viele Farbstoffmoleküle pro Flächeneinheit wie eine solche des Aufbaus $H S (x_S = \frac{g}{2}) S (x_S = \frac{g}{2})$; in beiden Fällen ist also die Konzentration der Farbstoffchromophore im umgebenden hydrophilen Medium der Karboxylgruppen gleich groß. Die Spektren solcher Schichten stimmen praktisch überein. (vgl. Fig. 7a, Aufbau H A S (0.091) und Fig. 8c, Aufbau H S (0.048) S (0.048))

In Proben des Aufbaus $H(A S S A)_n$ (Fig. 4c) ist die S-Doppelschicht so aufgebaut, daß die hydrophoben Stearylreste der Farbstoffmoleküle aneinander liegen, während die Chromophore einer hydrophilen Schicht von Karboxylgruppen benachbart sind. Erwartungsgemäß zeigen solche Proben Spektren, die bei gleichem x_S mit denen der Reihe $H(A S)_n$ innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen.

2.2.5

Diese Untersuchungen wurden überwiegend bei Farbstoffkonzentrationen durchgeführt, bei denen die Schubflächen-Diagramme der Mischfilme denen reiner Arachinsäure sehr ähnlich sind ($x_S < 0.2$). Die dargestellten Ergebnisse wurden bei einem Oberflächenschub von $\overline{\pi} = 25$ dyn/cm erhalten, die Ergebnisse sind im Bereich 20 bis 40 dyn/cm vom Oberflächenschub unabhängig.

Bei Filmen $x_S = 0.5$, die ein Schubflächen-Diagramm ähnlich dem reiner Farbstofffilme ($x_S = 1$) haben, ist es schwierig reproduzierbare Proben zu erhalten. Da die Filme schon bei $\overline{\pi} > 25$ dyn/cm kollabieren, wurden die Aufbauschichten bei einem Oberflächenschub von $\overline{\pi} = 20$ dyn/cm hergestellt.

2.3 Mischschichten von N,N'-Distearyl-oxa-thia- cyanin-jodid mit Cadmiumarachidat

2.3.1

In Fig. 9 sind die Spektren des Farbstoffs M in Chloroform dargestellt. Die Absorption zeigt ein Maximum bei $24\,500\text{ cm}^{-1}$ mit einer kurzwelligen Schulter bei $25\,100\text{ cm}^{-1}$, in Fluoreszenz ist ein Maximum bei $22\,000\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten.

Die Kristallspektren (Fig. 10) sind gegenüber den Lösungsspektren langwellig verschoben. In Absorption findet man zwei Maxima bei $23\,600\text{ cm}^{-1}$ und $24\,800\text{ cm}^{-1}$, in Fluoreszenz ein Maximum bei $21\,900\text{ cm}^{-1}$.

2.3.2

Die M-Filme zeigen etwa die gleiche Abhängigkeit ihrer Viskosität von der Konzentration des Farbstoffs wie sie bei den S-Filmen zu beobachten ist. Maximale Filmviskosität erhält man bei $x_M \approx 0.2$. Es gelingt aber, diese Filme auf hydrophobe Träger aufzuziehen, da die M-Filme insgesamt beweglicher sind als die S-Filme.

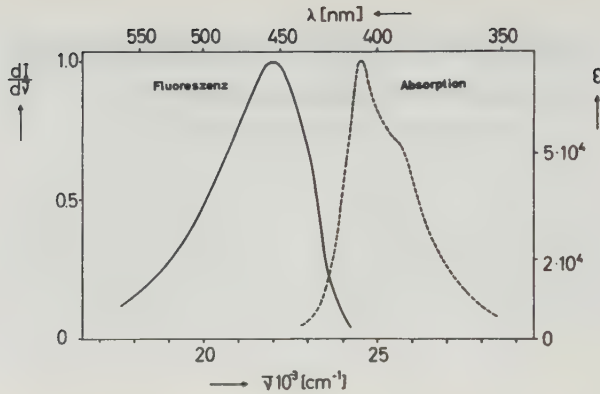


Fig. 9 : Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer Lösung von N,N'-Distearyl-oxa-thia-cyanin-jodid in Chloroform

gestrichelte Linie: ϵ gegen $\bar{\nu}$

durchgezogene Linie: $\frac{dI}{d\nu}$ gegen $\bar{\nu}$

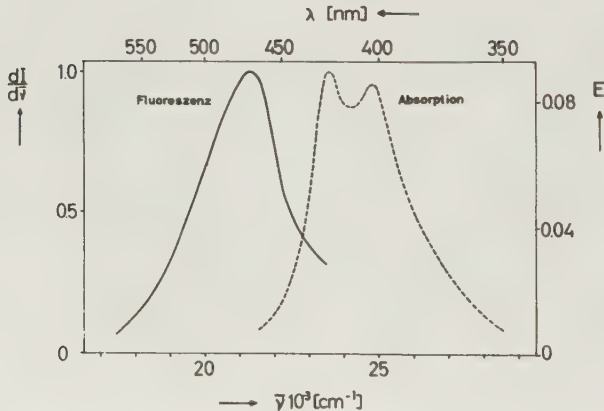


Fig. 10 : Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer mikrokristallinen Probe von N,N'-Distearyl-oxa-thia-cyanin-jodid

gestrichelte Linie: E gegen $\bar{\nu}$

durchgezogene Linie: $\frac{dI}{d\nu}$ gegen $\bar{\nu}$

2.3.3

Einige der Spektren einer Konzentrationsreihe des Aufbaus $G A (M M)_n$ sind in Fig. 11a bis Fig. 11d dargestellt, die Lage der Banden und ihre relative Höhe zeigt Tabelle 4. Bei $x_M = 0.001$ findet man in Absorption zwei Banden, die bei $24\,800\text{ cm}^{-1}$ und $26\,000\text{ cm}^{-1}$ liegen. Mit steigenden Konzentrationen nimmt die kurzwellige Bande zu. Die Lage der Banden verschiebt sich dabei gleichzeitig zu kürzeren Wellen. In Fluoreszenz zeigen sich bei $x_M = 0.001$ zwei Banden bei $23\,400\text{ cm}^{-1}$ und $22\,400\text{ cm}^{-1}$, mit steigender Konzentration verschwindet die kurzwellige Bande, die dominierende langwellige Bande verschiebt sich zu längeren Wellen.

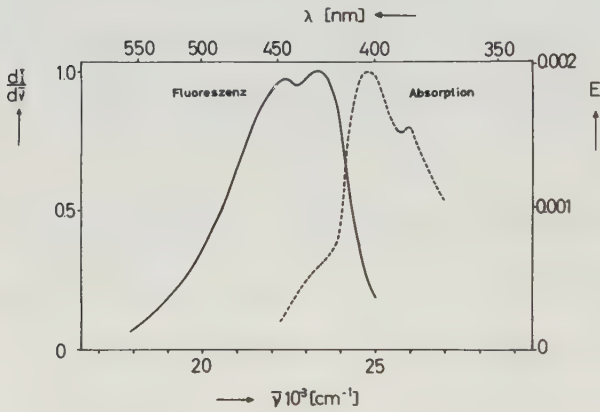
Bei Konzentrationen $x_M > 0.1$ beobachtet man in Absorption das Auftreten der langwelligen Polymerenbande bei $23\,500\text{ cm}^{-1}$, die bei $x_M = 0.167$ etwa gleich hoch ist wie die Dimerenbande ($V_E = 0.95$), bei $x_M = 0.5$ eine maximale Absorption erreicht ($V_E = 1.92$) und die bei weiter ansteigender Farbstoffkonzentration wieder abnimmt.

Bei reinen Farbstoffschichten ($x_M = 1$) beobachtet man schließlich in Absorption zwei Banden, die etwa an derselben Stelle liegen wie die Banden bei kleinen Konzentrationen. In Fluoreszenz erscheint die Bande der Polymeren bei etwa $20\,800\text{ cm}^{-1}$, bei Konzentrationen $x_M \geq 0.5$ beobachtet man eine kurzwellige Schulter, die etwa an derselben Stelle liegt wie die Bande bei höheren Verdünnungen ($x_M = 0.01$).

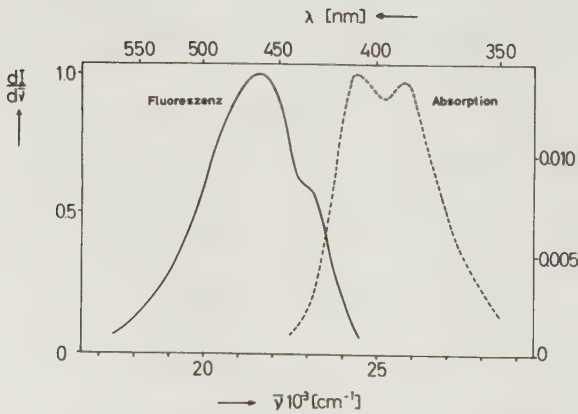
Fig. 11: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Schichten-
systemen des Aufbaus $G \ A \ (M \ (x_M) \ M \ (x_M))_n$

gestrichelte Linie: E gegen $\sqrt{\nu}$

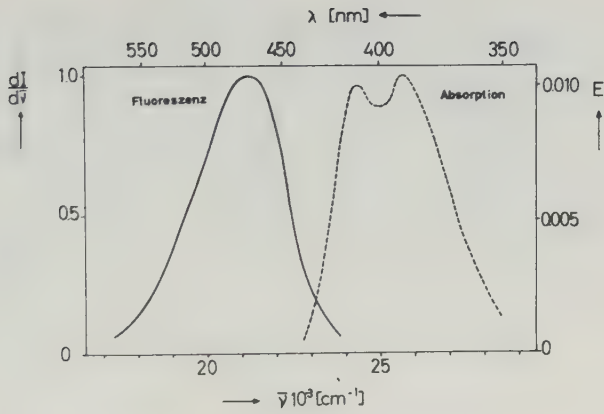
durchgezogene Linie: $\frac{dI}{d\nu}$ gegen $\sqrt{\nu}$



a) $x_M = 0.001$ $n = 5$

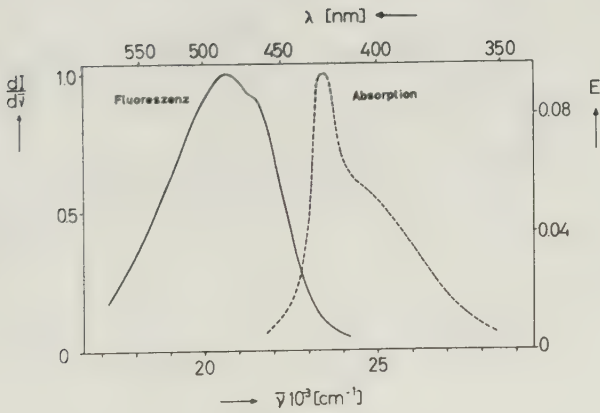


b) $x_M = 0.010$ $n = 5$



c) $x_M = 0.048$

$n = 1$



d) $x_M = 0.500$

$n = 1$

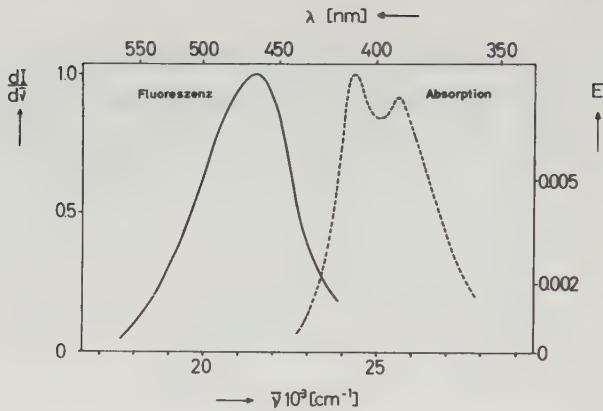


Fig. 12: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum eines Schichtensystems, Aufbau : G A M (0.048) A
gestrichelte Linie: E gegen $\bar{\nu}$
durchgezogene Linie: $\frac{dI}{d\bar{\nu}}$ gegen $\bar{\nu}$

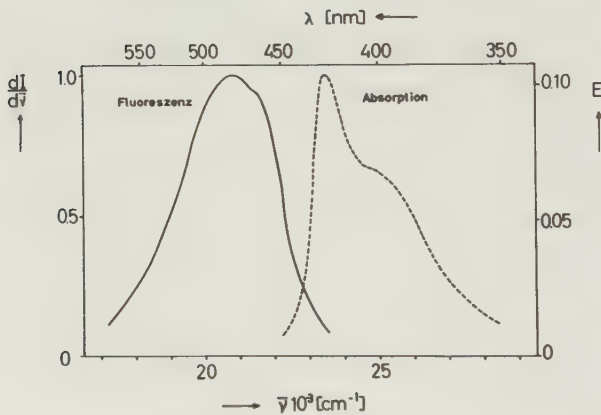


Fig. 13: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum eines Schichtensystems, Aufbau : G A (A M (0.500))₂
gestrichelte Linie: E gegen $\bar{\nu}$
durchgezogene Linie: $\frac{dI}{d\bar{\nu}}$ gegen $\bar{\nu}$

Tabelle 4

x_M	Probenaufbau	$\bar{\nu}(E_L) [cm^{-1}]$	$\bar{\nu}(E_K) [cm^{-1}]$	V_E	$\bar{\nu}(I_K) [cm^{-1}]$	$\bar{\nu}(I_L) [cm^{-1}]$	V_I
0.001	G A (M M) ₅	24 800	25 900	1.27	23 400	22 400	1.03 vgl.Fig. 11a
0.010	G A (M M) ₅	24 400	25 900	1.03	23 000 Sch*	21 700	(0.6) vgl.Fig. 11b
0.048	G A M M	24 800	25 600	0.95	-	21 200	- vgl.Fig. 11c
0.167	G A M M	24 000	25 700	0.95	-	20 800	-
0.333	G A M M	23 700	25 000	1.20	-	20 900	-
0.500	G A M M	23 500	25 300 Sch	(1.9)	21 700 Sch	20 700	(0.9) vgl.Fig. 11d
0.750	G A M M	23 500	25 600 Sch	(1.7)	21 500 Sch	20 800	(0.95)
1.000	G A M M	24 200	25 300	0.91	21 600 Sch	20 800	(0.91)
0.048	G A M A	24 400	25 900	1.10	-	21 500	- vgl.Fig. 12
0.500	G A (A M) ₂	23 600	25 500 Sch	(1.7)	21 500 Sch	20 800	(0.95) vgl.Fig. 13

*Sch = Schulter

2.3.4

In Fig. 12 sind die Spektren einer Probe des Aufbaus $G A M A$ ($x_M = 0.048$) dargestellt. Ähnlich wie bei den S-Schichten entsprechen die Spektren denen des Aufbaus $G A (M M)_n$ bei geringerer Konzentration x_M . Bei $x_M = 0.5$ zeigen die Spektren einer Probe des Aufbaus $G A (A M)_2$ nur geringe Abweichung von denen des Aufbaus $G A (M M)_n$ bei gleicher Konzentration x_M (Fig. 13).

2.3.5

Die vorstehenden Ergebnisse wurden bei einem Oberflächenschub von $\tilde{\pi} \approx 20$ dyn/cm erhalten. Die Schubabhängigkeit wurde nicht untersucht.

2.3.6

Um Aussagen über die Lage der Farbstoffchromophore machen zu können, wurde die Absorption der Proben mit polarisiertem Licht gemessen. Die Proben waren dabei so angeordnet, daß der elektrische Vektor des Lichts einmal in der Schichtebene lag ($E_{\parallel}$) und zum anderen mit der Schichtebene einen Winkel von 45° bildete (E_1). Es ist

$$2-4 \quad V_P = \frac{E_{\parallel}}{E_1}$$

Es zeigt sich, daß man sowohl in der Bande der Monomeren als auch in der der Dimeren und der der Polymeren für V_P den Wert 1.5 bis 1.6 findet. Theoretisch ergibt sich für den Fall statistischer Verteilung der Übergangsmomente in der Schichtebene der Wert $V_P = 1.3$. Bei räumlich statistischer Verteilung der Übergangsmomente ist $V_P = 1$, bei Anordnung senkrecht zur Schichtebene ist $V_P = 0$. (12)

2.4 Mischschichten von N,N'-Distearyl-oxa-cyanin-jodid mit Cadmiumarachidat

2.4.1

In Fig. 14 sind die Spektren des Farbstoffs O in Chloroform dargestellt. In Absorption beobachtet man zwei Banden bei $26\ 000\text{ cm}^{-1}$ und bei $27\ 100\text{ cm}^{-1}$, in Fluoreszenz liegen zwei Banden bei $25\ 000\text{ cm}^{-1}$ und $24\ 000\text{ cm}^{-1}$. Die Kristallspektren (Fig. 15) sind gegenüber den Lösungsspektren um etwa 500 cm^{-1} langwellig verschoben und zeigen ähnliche Gestalt.

In organischen Lösungsmitteln liegt bei den Cyaninfarbstoffen im allgemeinen das Monomeren- Dimeren- Gleichgewicht weitgehend auf der Seite der Monomeren (13). Es liegt deshalb die Vermutung nahe, daß das in Fig. 14 dargestellte Lösungsabsorptionsspektrum den Monomeren zuzuschreiben ist. Die kurzwellige Fluoreszenzbande rührt dann von den Monomeren, die langwellige von den Dimeren her. (vgl. (14))

2.4.2

Bei Mischfilmen dieses Farbstoffs mit Cadmiumarachidat (O-Filme) findet man ein Maximum der Filmviskosität bei $x_0 \approx 0.2$. Der O-Film bleibt aber noch so beweglich, daß es gelingt, Schichten der Konzentration $x_0 = 0.2$ auf hydrophobierte Träger aufzuziehen.

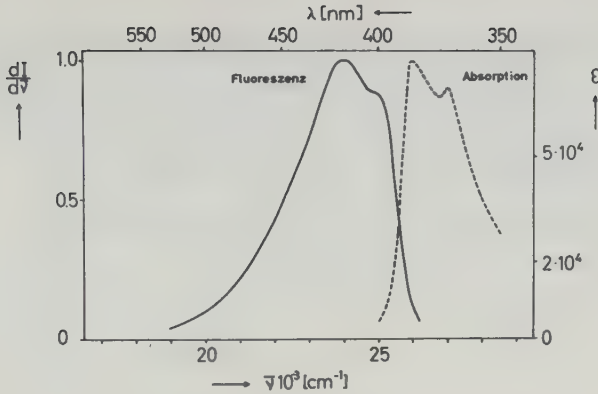


Fig. 14: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer Lösung von N,N'-Distearyl-oxa-cyanin-jodid in Chloroform
gestrichelte Linie: ϵ gegen $\bar{\nu}$
durchgezogene Linie: $\frac{dI}{d\nu}$ gegen $\bar{\nu}$

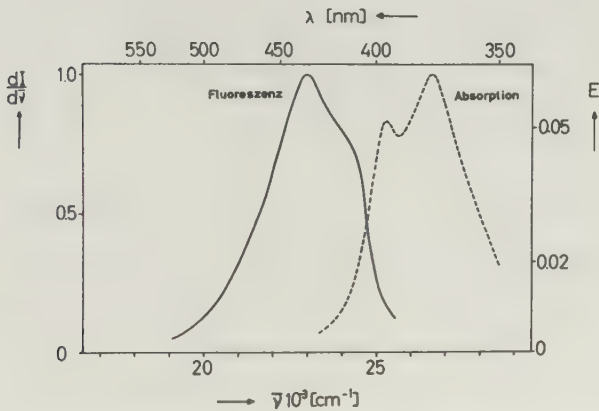


Fig. 15: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer mikrokristallinen Probe von N,N'-Distearyl-oxa-cyanin-jodid
gestrichelte Linie: E gegen $\bar{\nu}$
durchgezogene Linie: $\frac{dI}{d\nu}$ gegen $\bar{\nu}$

Im Licht einer Uviolampe kann man die Fluoreszenz der Filme beobachten. Bei einem Oberflächenschub $\Pi = 20$ dyn/cm fluoreszieren die Filme bei kleinen Farbstoffkonzentrationen ($x_0 < 0.1$) tiefblau, bei größeren Konzentrationen wird die Fluoreszenzfarbe heller blau. Bei großen Konzentrationen ($x_0 = 0.5$) ist die Fluoreszenz des Films bei einem Oberflächenschub

$= 0$ tiefblau. Sie wird mit steigendem Π kontinuierlich heller bis bei $\Pi = 20$ dyn/cm eine weiß-blaue Fluoreszenz zu beobachten ist. Diese Erscheinung ist reversibel. Bei der Schubvergrößerung werden die Moleküle in der Schicht stärker zusammengeschoben, und damit vergrößert sich die Konzentration der Chromophore. Es ist zu vermuten, daß die beobachtete Fluoreszenzänderung auf die Verschiebung des Monomeren-Dimeren-Gleichgewichts zurückzuführen ist.

2.4.3

Einige Spektren der Konzentrationsreihe des Aufbaus $H(AO)_n$ sind in Fig. 16a bis Fig. 16e dargestellt, die Lage der Banden und ihre relative Höhe zeigt Tabelle 5. Bei $x_0 = 0.001$ erkennt man in Absorption zwei Banden bei $26\ 300\text{ cm}^{-1}$ und $27\ 400\text{ cm}^{-1}$, in Fluoreszenz zeigt sich eine Bande bei $24\ 000\text{ cm}^{-1}$ mit einer langwelligen Schulter bei $25\ 300\text{ cm}^{-1}$. Die Lage der kurzwelligen Absorptionsbande bleibt bei zunehmender Konzentration konstant,

Tabelle 5

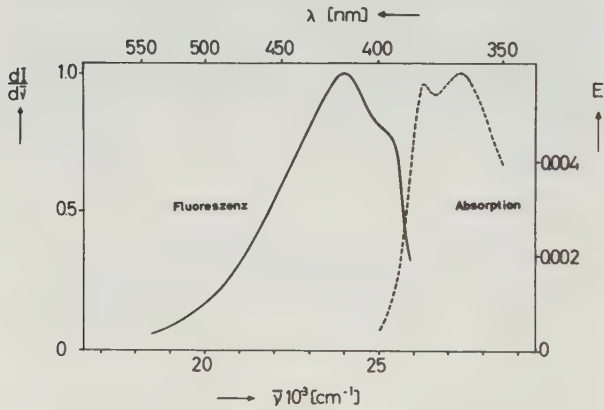
x_0	Probenaufbau	$\overline{\nu}(E_L) [cm^{-1}]$	$\overline{\nu}(E_K) [cm^{-1}]$	ν_E	$\overline{\nu}(I_K) [cm^{-1}]$	$\overline{\nu}(I_L) [cm^{-1}]$	ν_I
0.001	H (A O) ₃₀	26 300	27 400	0.96	25 300 Sch*	24 000	(0.79) vgl.Fig. 17a
0.010	H (A O) ₈	26 300	27 400	1.07	25 300 Sch	23 800	(0.68) vgl.Fig. 17b
0.048	H A O	26 100	27 400	1.06	25 000 Sch	23 300	(0.66) vgl.Fig. 17c
0.091	H A O	26 000	27 400	0.99	25 000 Sch	23 500	(0.66) vgl.Fig. 17d
0.100	H A O	26 000	27 400	0.97	25 000 Sch	23 200	(0.63)
0.125	H A O	26 100	27 400	0.97	24 800 Sch	23 200	(0.60)
0.167	H A O	25 800	27 400	0.90	24 700	23 200	0.71
0.333	H A O	25 800	27 400	0.89	24 500	23 200	0.76
0.500	H A O	25 800	27 400	0.90	24 700	23 200	0.68 vgl.Fig. 17e

*Sch = Schulter

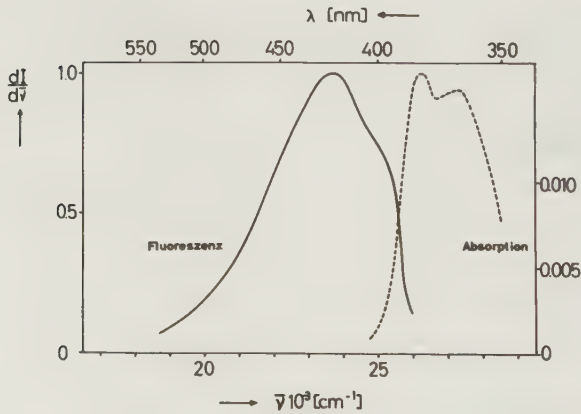
Fig. 16: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Schichtensystemen des Aufbaus $H(AO(x_0))_n$

gestrichelte Linie: E gegen $\sqrt{\nu}$

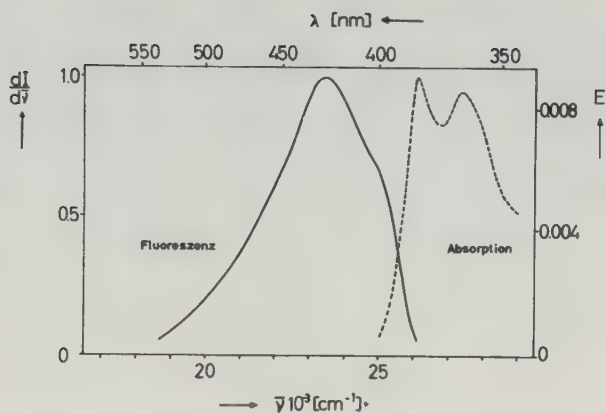
durchgezogene Linie: $\frac{dI}{d\nu}$ gegen $\sqrt{\nu}$



a) $x_0 = 0.001$ $n = 30$

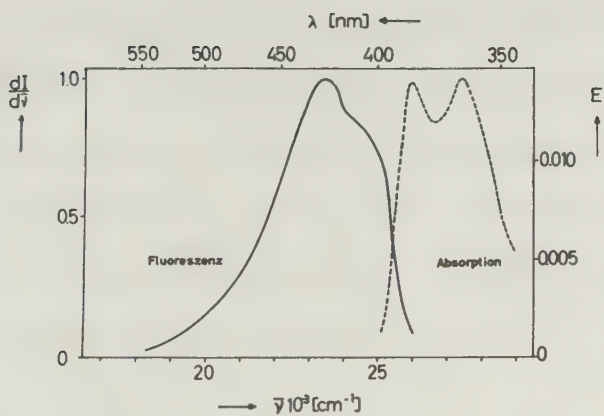


b) $x_0 = 0.010$ $n = 8$



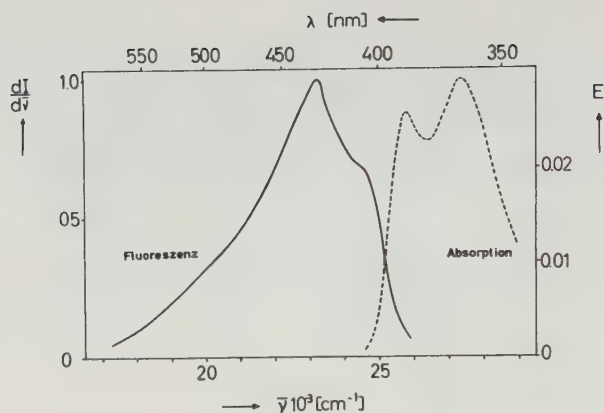
c) $x_0 = 0.048$

$n = 1$



d) $x_0 = 0.091$

$n = 1$



e) $x_0 = 0.500$

$n = 1$

die langwellige Bande verschiebt sich um etwa 200 cm^{-1} zu längeren Wellen. In Fluoreszenz beobachtet man im gleichen Konzentrationsbereich bei steigendem x_0 eine Verschiebung des Spektrums um etwa 600 cm^{-1} zu längeren Wellen.

Im Gegensatz zu den S- und M-Schichten ist bei den O-Schichten (Aufbau H A O) keine starke Änderung der Absorptionsspektren mit der Farbstoffkonzentration zu beobachten. Diese Beobachtung läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß zwar ein Monomeren-Dimeren-Gleichgewicht vorliegt, bei diesem Farbstoff aber die Maxima der Absorptionsbanden in den Monomeren- und Dimerenspektren praktisch an der gleichen Stelle liegen. Eine Veränderung des Verhältnisses Monomere/Dimere bewirkt dann nur eine geringfügige Veränderung der Spektren.

2.4.4

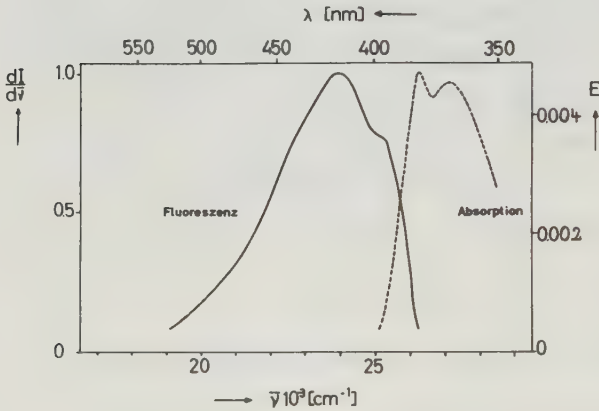
Einige der Spektren einer Konzentrationsreihe des Aufbaus $H(OO)_n$ sind in Fig.17a bis Fig.17d dargestellt. Die Lage der Banden und ihre relative Höhe sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Bei kleinen Farbstoffkonzentrationen ($x_0 = 0.001$) zeigen die Spektren weitgehende Übereinstimmung mit denen des Aufbaus $H(AO)_n$.

Bei der Herstellung von Proben des Aufbaus HOO mit einer Farbstoffkonzentration $x_0 = 0.500$ beobachtet man, daß nach dem Eintauchen des hydrophobierten Gläschens in den Mischfilm die Probe im Licht einer Uviollampe die gleiche hellblaue Fluoreszenz zeigt wie der Film auf der Wasseroberfläche. Nach dem Austauchen fluoresziert die Probe grün. Proben, die so schnell ausgetaucht werden, daß ein Wasserfilm zwischen den beim Eintauchen und beim Austauchen aufgezogenen Schichten bleibt, fluoreszieren blau, solange der Wasserfilm die Chromophore der beiden Schichten voneinander trennt. Die Fluoreszenzfarbe schlägt nach grün um, sobald das Wasser abgelaufen ist. Die Spektren einer solchen Probe zeigt Fig. 17d. In Absorption erscheinen zwei Banden bei $27\ 000\text{ cm}^{-1}$ und $25\ 100\text{ cm}^{-1}$, in Fluoreszenz beobachtet man außer Banden bei $24\ 000\text{ cm}^{-1}$ und $23\ 200\text{ cm}^{-1}$ eine sehr breite Bande mit einem Maximum bei etwa $20\ 000\text{ cm}^{-1}$.

Fig. 17: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Schichtensystemen des Aufbaus $H(0(x_0)0(x_0))_n$

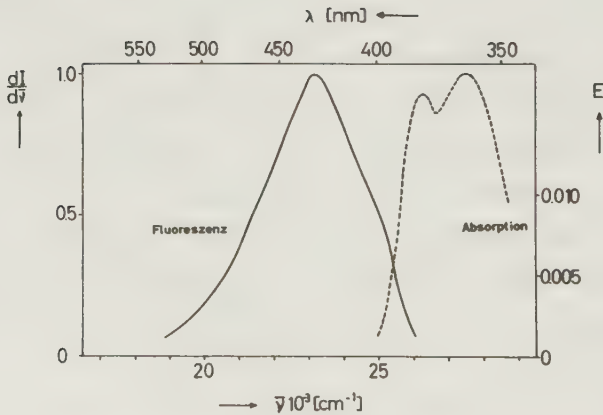
gestrichelte Linie: E gegen $\sqrt{\nu}$

durchgezogene Linie: $\frac{dI}{d\nu}$ gegen $\sqrt{\nu}$



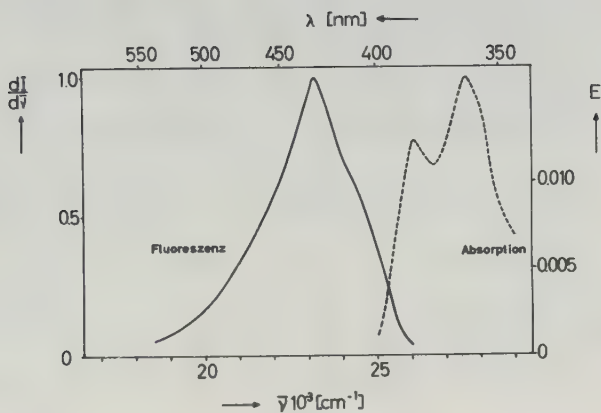
a) $x_0 = 0.001$

$n = 15$



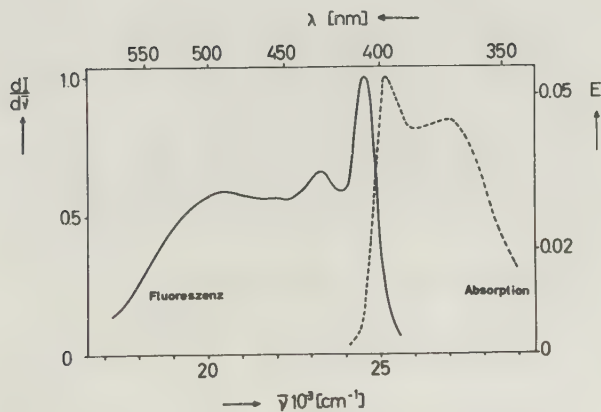
b) $x_0 = 0.010$

$n = 4$



c) $x_0 = 0.048$

$n = 1$



d) $x_0 = 0.500$

$n = 1$

Tabelle 6

x_0	Probenaufbau	$\bar{\nu}(\nu_L) [cm^{-1}]$	$\bar{\nu}(\nu_K) [cm^{-1}]$	ν_E	$\bar{\nu}(\nu_K) [cm^{-1}]$	$\bar{\nu}(\nu_L) [cm^{-1}]$	ν_I
0.001	H (0 0) ₁₅	26 300	27 300	1.03	25 300 Sch*	24 100	(0.78) $\nu_{GL} \cdot \nu_{IG} \cdot 17a$
0.010	H (0 0) ₄	26 300	27 500	0.92	25 000 Sch	23 200	(0.43) $\nu_{GL} \cdot \nu_{IG} \cdot 17b$
0.048	H 0 0	26 100	27 600	0.78	24 900 Sch	23 200	(0.40) $\nu_{GL} \cdot \nu_{IG} \cdot 17c$
0.091	H 0 0	26 000	27 500	0.76	24 700 Sch	23 200	(0.55)
0.100	H 0 0	26 000	27 600	0.82	25 000 Sch	23 100	(0.44)
0.125	H 0 0	25 800	27 600	0.73	24 400 Sch	23 000	(0.62)
0.167	H 0 0	25 800	27 400	0.81	24 400	23 100	0.64
0.333	H 0 0	25 600	27 200	0.98	24.500	23 100	0.82
0.500	H 0 0	25 100	27 000	1.19	24 600	23 000	1.30 $\nu_{GL} \cdot \nu_{IG} \cdot 17d$

Fluoreszenz
bei 20 000cm⁻¹

*Sch = Schulter

In den Spektren von Proben der Konzentration $x_0 = 0.231$ und $x_0 = 0.333$ ist das Auftreten dieser neuen Fluoreszenzbande und das Anwachsen der relativen Höhe der langwelligen Bande in Absorption und der kurzwelligen Bande in Fluoreszenz schon angedeutet.

Es ist zu vermuten, daß die gegenüber kleinen Konzentrationen um etwa $1 \cdot 100 \text{ cm}^{-1}$ langwellig verschobene Absorptionsbande bei $25 \cdot 100 \text{ cm}^{-1}$ wie in den Spektren der Reihen S und M dem Auftreten von Polymeren des SCHEIBESCHEN Typs zuzuschreiben ist. Die entsprechende Fluoreszenzbande liegt bei $25 \cdot 600 \text{ cm}^{-1}$ und ist gegenüber der Bande bei geringer Farbstoffkonzentration nur unwesentlich verschoben.

Die langwellige Bande bei $20 \cdot 000 \text{ cm}^{-1}$ ist nur in Fluoreszenz zu beobachten, eine entsprechende Absorptionsbande fehlt. Solche gegenüber der Fluoreszenz in verdünnten Lösungen langwellig verschobenen Banden großer Halbwertsbreite sind zuerst von FÖRSTER und KASPER (15) bei Lösungen von Pyren in Isopropanol beobachtet worden. Ihr Auftreten wird auf die Bildung von Excimeren zurückgeführt, die von KAUTSKY (16) erstmals als Dimere aus einem angeregten und einem nicht angeregten Molekül der gleichen Molekülsorte angenommen wurden. Die typischen Eigenschaften der Excimeren sind bei unveränderter Absorption der Monomeren um etwa $6 \cdot 000 \text{ cm}^{-1}$ langwellig verschobene Fluoreszenzbanden mit einer Halbwertsbreite $\Delta\bar{\nu} \approx 0.2\bar{\nu}_{\text{max}}$. (17)

Solche Excimere sind in der Folge nicht nur in Lösung, sondern auch in Gläsern (bei 77° K) und in Kristallen beobachtet worden. Es zeigte sich, daß die Excimerenfluoreszenz nur in solchen Kristallen beobachtet werden konnte, in denen die Moleküle bei einem Abstand von etwa $3.5 \text{ \AA}$ mit ihren Molekülebenen parallel zueinander angeordnet waren (z.B. Pyren), nicht aber in solchen, in denen die Moleküle andere Anordnungen haben (z.B. Anthracen). Bei einem Druck von 40 kbar bilden sich auch in einem Anthracen-Einkristall Excimere, die auf eine Umordnung der Moleküle unter dem hohen Druck zurückzuführen sind (18). Diese unter hohem Druck entstandenen Excimere sind bei Normaldruck einige Zeit beständig und zerfallen durch thermische Umordnung der Moleküle. Dieser Zerfall kann durch Tempern beschleunigt werden.

Die an Proben des Aufbaus H O O , $x_0 = 0.500$ gemachten Beobachtungen entsprechen dem für Excimere beschriebenen Verhalten. Die Fluoreszenz ist etwa $5\,000 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber der langwelligen Bande der Proben geringerer Farbstoffkonzentration langwellig verschoben, die Halbwertsbreite der Bande beträgt etwa $4\,000 \text{ cm}^{-1}$, und in Absorption ist keine entsprechende Veränderung zu beobachten. Es liegt daher nahe, diese Fluoreszenzbande bei $20\,000 \text{ cm}^{-1}$ Excimeren zuzuschreiben, die von zwei Farbstoffmolekülen aus zwei verschiedenen Schichten gebildet werden. Das ist möglich, wenn die Farbstoffe mit abgewinkelten Stea-

rylketten mit ihren Molekülebenen parallel zur Schichtebene liegen, wie es auch aus anderen Beobachtungen zu vermuten ist. (Kap. 2.1)

Es ist nicht nötig anzunehmen, daß alle Farbstoffmoleküle an dieser Assoziatbildung beteiligt sind. Durch Energiewanderung in der Schicht gelangt die Anregungsenergie zu Farbstoffmolekülen, die durch ihre Lage zur Excimerenbildung befähigt sind und dadurch als Energiefalle wirken.

Mit steigendem Alter der Proben nimmt die Excimerenfluoreszenz irreproduzierbar ab. Diese Beobachtung ist wahrscheinlich auf thermischen Zerfall der Assoziate zurückzuführen.

Die an Proben des Aufbaus $H(AOOA)_n$ gemessenen Spektren entsprechen denen der Reihe $H(AO)_n$.

2.4.5

Absorptionsmessungen mit polarisiertem Licht ergeben in allen Fällen, daß Licht, dessen elektrischer Vektor in der Plättchenebene schwingt, stärker absorbiert wird als solches, dessen elektrischer Vektor senkrecht dazu schwingt. Das Verhältnis der Extinktionen ist $V_p = 1.5$ bis 1.7 . Es folgt daraus, daß die Übergangsmomente der Moleküle, die bei Cyaninfarbstoffen parallel zur Längsachse der Moleküle sind, in der Schichtebene liegen müssen. Man findet weiterhin, daß

das Fluoreszenzlicht, das von den beschriebenen Aufbau-
schichten bei Anregung mit unpolarisiertem Licht abge-
strahlt wird, so polarisiert ist, daß der elektrische
Vektor des Lichts parallel zur Schichtebene schwingt.
Hieraus folgt ebenfalls, daß die Übergangsmomente der
Farbstoffmoleküle in der Schichtebene liegen müssen.

Im Konzentrationsbereich $0.2 > x_0 > 0.001$ haben die Proben,
die im Schubbereich $\tilde{\pi} = 15 - 40 \text{ dyn/cm}$ aufgezogen
werden, übereinstimmende Spektren.

Filme bei höheren Farbstoffkonzentrationen $x_0 > 0.2$
kollabieren schon bei $\tilde{\pi} > 25 \text{ dyn/cm}$. Im Bereich
 $\tilde{\pi} = 15 - 25 \text{ dyn/cm}$ erhält man Spektren gleicher Gestalt,
die Größe der Absorption steigt mit steigendem Oberflächen-
schub. Bei kleinerem Oberflächenschub ziehen die Schichten
nicht mehr gleichmäßig auf.

3 ENERGIEWANDERUNG

3.1 Theorie

3.1.1

Die Wahrscheinlichkeit W für den Energieübergang zwischen zwei monomolekularen Farbstoffschichten, die sich im Abstand d voneinander befinden, ist nach (2) durch Gleichung 3-1 gegeben.

$$3-1 \quad W = \left(\frac{d_0}{d} \right)^4 \left[1 + \left(\frac{d_0}{d} \right)^4 \right]^{-1}$$

d_0 ist der kritische Abstand, für den der Energieübergang gleich wahrscheinlich ist wie die Desaktivierung auf andere Weise.

Aus 3-1 folgt nach (2) weiter :

$$3-2 \quad \frac{\eta_d}{\eta_\infty} = \left[1 + \left(\frac{d_0}{d} \right)^4 \right]^{-1}$$

Hierin sind :

η_d die Fluoreszenzquantenausbeute des Sensibilisators mit Acceptor im Abstand d und

η_∞ die Fluoreszenzquantenausbeute des Sensibilisators ohne Acceptor.

Das Verhältnis der Quantenausbeuten η_d und η_∞ ist gleich dem Verhältnis der entsprechenden Fluoreszenzintensitäten I_d und I_∞ bei gleichbleibender Anregung des Sensibilisators.

$$3-3 \quad \frac{h_d}{h_\infty} = \frac{I_d}{I_\infty} = q$$

$$3-4 \quad q = \left[1 + \left(\frac{d_0}{d} \right)^4 \right]^{-1}$$

Aus theoretischen Überlegungen ((2),(10)) gilt für den kritischen Abstand d_0 die Beziehung

$$3-5 \quad d_0 = \alpha \cdot \frac{\lambda_F}{n} \Omega (E(v_F) h_F)^{\frac{1}{4}}$$

$$\text{mit } \Omega = \left[\int_0^\infty f(v) \frac{E(v)}{E(v_F)} \cdot \left(\frac{v_F}{v} \right)^4 \cdot dv \right]^{\frac{1}{4}}$$

$$\text{Es ist } \alpha^4 = \beta \cdot \gamma \text{ mit } \beta = \frac{9 \ln 10}{128 \pi^5} .$$

γ ist ein Richtungsfaktor, der von der gegenseitigen Lage der Übergangsmomente der Sensibilisator- und Acceptor-moleküle abhängt. (Bei statistischer Verteilung der Übergangsmomente des Sensibilisators und Acceptors in der Schichtebene gilt $\gamma = \frac{3\pi}{16}$ und damit $\alpha = 0.127$)

Es bedeuten weiterhin :

λ_F Vakuumwellenlänge im Fluoreszenzmaximum des Sensibilisators

n Brechungsindex des Zwischenmediums (bei Cadmium-arachidat $n = 1.49$)

h_F Quantenausbeute der Fluoreszenz des Sensibilisators

$f(v)$ Verteilungsfunktion des Fluoreszenzquantenspektrums des Sensibilisators,

normiert nach : $\int_0^\infty f(v) dv = 1$

$E(\nu)$	Extinktion der Schicht des Acceptors
ν	Lichtfrequenz
ν_F	Frequenz des Lichts im Fluoreszenzmaximum des Sensibilisators

Gleichung 3-4 gilt nicht mehr, wenn der Abstand d zwischen Sensibilisatorschicht und Acceptorschicht kleiner ist als der mittlere Abstand a zweier benachbarter Farbstoffmoleküle. Den mittleren Abstand a zweier Farbstoffmoleküle in einer Mischschicht kann man aus der Fläche $\frac{1}{\sigma}$ berechnen, auf der sich im Mittel eine Farbstoffmolekül befindet. (σ ist die Flächendichte der Farbstoffmoleküle). a kann etwa gleich dem Durchmesser $2R$ eines Kreises der Fläche $\frac{1}{\sigma}$ gesetzt werden. Somit ist

$$\begin{aligned} 3-6 \quad \frac{1}{\sigma} &= \pi R^2 \\ &= \pi \left(\frac{a}{2}\right)^2 \end{aligned}$$

Die Fläche $\frac{1}{\sigma}$ ergibt sich aus dem Molenbruch x_F des Farbstoffs in der Mischschicht nach

$$3-7 \quad \frac{1}{\sigma} = \varphi_F + b \varphi_A$$

φ_F bzw. φ_A ist nach Abschnitt 2.1 der Flächenbedarf eines Farbstoff- bzw. Arachidatmoleküls, b die Zahl Arachidatmoleküle pro Farbstoffmolekül. Es ist $b = \frac{1 - x_F}{x_F}$.

3.1.2

Ist der mittlere Abstand zweier benachbarter Acceptor-moleküle groß gegen den Abstand der beiden Schichten ($a \gg d$), dann ist direkt von der Beziehung von FÖRSTER (2) auszugehen, wonach die Wahrscheinlichkeit W , daß ein angeregtes Molekül seine Anregungsenergie an ein Acceptor-molekül im Abstand r abgibt, durch Gleichung 3-8 gegeben ist.

$$3-8 \quad W = \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \left[1 + \left(\frac{r_0}{r}\right)^6\right]^{-1}$$

r_0 , der Abstand r für $W = \frac{1}{2}$, ist durch Gleichung 3-9 gegeben :

$$3-9 \quad r_0 = \left[\beta \overline{\alpha^2} \left(\frac{\lambda_F}{n}\right) \frac{E(\nu_F)}{\omega} \eta_F \int_0^\infty f(\nu) \frac{E(\nu)}{E(\nu_F)} \left(\frac{\nu_F}{\nu}\right)^4 d\nu \right]^{\frac{1}{6}}$$

$\overline{\alpha^2}$ ist ein Faktor, der durch die gegenseitige Lage der Übergangsmomente des Sensibilisators und des Acceptors bestimmt ist. Es ist :

$$3-10 \quad \alpha = \cos \varphi_{SA} - 3 \cos \varphi_S \cos \varphi_A$$

φ_{SA} ist der Winkel zwischen den Übergangsmomenten des Sensibilisators und des Acceptors.

φ_S bzw. φ_A ist der Winkel zwischen der Verbindungslinie Sensibilisator - Acceptor mit der Richtung des Übergangsmoments des Sensibilisators bzw. des Acceptors.

Im vorliegenden Fall $d \ll a$ gilt :

$$3-11 \quad \varphi_{SA} = \varphi_S - \varphi_A$$

Man erhält dann $\overline{\alpha^2}$ aus Gleichung 3-12 für den Fall, daß die Übergangsmomente von S und A in der Schichtebene liegen.

$$3-12 \quad \overline{\alpha^2} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} (\cos(\varphi_S - \varphi_A) - 3 \cos \varphi_S \cos \varphi_A)^2 d\varphi_S d\varphi_A}{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi_S d\varphi_A} = \frac{5}{4}$$

Im vorangehenden wurde angenommen, daß auf jedes Aczeptormolekül ein Umkreis vom Radius R entfällt (3-6). Das Sensibilisatormolekül falle in den Umkreis eines bestimmten Aczeptormoleküls. Im behandelten Fall ($d \ll a$) wird nur die Wechselwirkung des Sensibilisators mit diesem Aczeptormolekül berücksichtigt. Die Energiewanderung zu den übrigen Aczeptormolekülen wird wegen ihrer starken Abhängigkeit vom Abstand r vernachlässigt.

Die Wahrscheinlichkeit dw, daß sich das Molekül in einem Abstand zwischen r und r + dr befindet, ist

$$3-13 \quad dw = \frac{2\pi r dr}{\pi R^2}$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß das Molekül im Intervall

zwischen r und $r + dr$ ist, und daß ein solches Molekül die Energie an das Aczeptormolekül abgibt, ist durch das Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten $W dr$ gegeben. Die Wahrscheinlichkeit W für den Energieübergang von einem beliebigen Sensibilisatormolekül zum nächsten Aczeptormolekül ist somit

$$\begin{aligned}
 3-14 \quad \overline{W} &= \int_0^R W dr \\
 &= \int_0^R \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \left[1 + \left(\frac{r_0}{r}\right)^6\right]^{-1} \frac{2\pi r}{W_R^2} dr \\
 &= \frac{1}{R^2} \int_0^R \left[1 + \left(\frac{r}{r_0}\right)^6\right]^{-1} 2r dr
 \end{aligned}$$

Setzen wir $x = r^2$, dann ergibt sich nach der Integration

$$\begin{aligned}
 3-15 \quad \overline{W} &= \frac{r_0^2}{3R^2} \left[\frac{1}{2} \ln (r_0^2 + R^2)^2 (r_0^4 - r_0^2 R^2 + R^4)^{-1} \right. \\
 &\quad \left. + \sqrt{3} \arctg (2R^2 - r_0^2) (r_0^2 \sqrt{3})^{-1} \right]
 \end{aligned}$$

Der Quotient q der Fluoreszenzintensitäten mit und ohne Acceptor ist dann

$$3-16 \quad q = 1 - \overline{W}$$

3.1.3

Es sei weiterhin der Fall betrachtet, daß sich zwei Schichten verschiedener Sensibilisatoren im gleichen Abstand d von der Acceptorschicht befinden. Man mißt dann mit q (Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten mit und ohne Acceptor) die Größe :

$$3-17 \quad q = \frac{I_d + I'_d}{I_\infty + I'_\infty} ,$$

wobei I_d und I_∞ die Fluoreszenzintensitäten des einen Sensibilisators, I'_d und I'_∞ die des anderen Sensibilisators sind.

Nach 3-4 gilt für die beiden Sensibilisatorschichten

$$\frac{I_d}{I_\infty} = \left[1 - \left(\frac{d_0}{d} \right)^4 \right]^{-1} \quad \text{und} \quad \frac{I'_d}{I'_\infty} = \left[1 - \left(\frac{d'_0}{d} \right)^4 \right]^{-1} ;$$

somit ist :

$$3-18 \quad q = \frac{I_d + I'_d}{I_\infty + I'_\infty} = c \left[1 - \left(\frac{d_0}{d} \right)^4 \right]^{-1} + c' \left[1 - \left(\frac{d'_0}{d} \right)^4 \right]^{-1}$$

$$\text{mit} \quad c = \frac{I_\infty}{I_\infty + I'_\infty} , \quad c' = \frac{I'_\infty}{I_\infty + I'_\infty} = 1 - c$$

$$\text{und} \quad \frac{c}{c'} = \frac{I_\infty}{I'_\infty} .$$

3.2 Energiewanderung von N,N'-Distearyl-oxa-cyanin-jodid zu N,N'-Distearyl-thia-cyanin-jodid

3.2.1

Bestrahlt man eine Probe, die über einer Mischschicht des Oxacyanins mit Cadmiumarachidat eine Arachidatschicht trägt (Aufbau H O A), mit Licht der Wellenzahl $27\,300\text{ cm}^{-1}$ (366 nm), dann beobachtet man die blaue Fluoreszenz des Oxacyanins. Bedeckt man die Mischschicht des Oxacyanins statt mit Arachidat mit einer Mischschicht des Thiacyanins (Aufbau H O S), dann beobachtet man bei Bestrahlung mit Licht der Wellenzahl $27\,300\text{ cm}^{-1}$ die grüne Fluoreszenz des Thiacyanins, obwohl dieser Farbstoff das eingestrahlte Licht praktisch nicht absorbiert. Vergrößert man den Abstand der beiden Farbstoffschichten durch z Zwischenschichten aus Arachidat (Aufbau H O A_z S), dann beobachtet man mit wachsender Zahl z eine Veränderung der Fluoreszenzfarbe von grün über blaugrün nach blau. Bei großem Abstand ($z = 10$) erscheint also nur die blaue Fluoreszenz des Oxacyanins, bei kleinem Abstand ($z = 0$) die grüne Fluoreszenz des Thiacyanins.

Aus diesen Beobachtungen folgt, daß bei kleinen Abständen ($z = 0$) die Oxacyaninmoleküle das Erregungslicht absorbieren und die aufgenommene Anregungsenergie an die direkt benachbarten Thiacyaninmoleküle

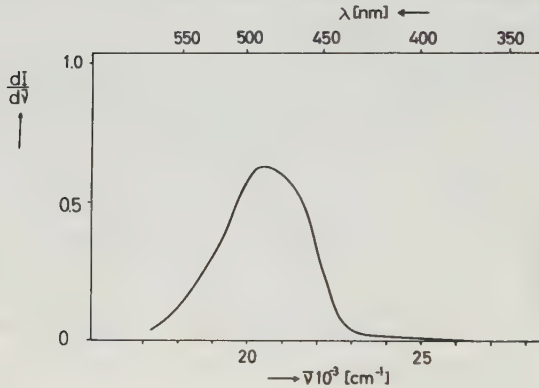
abgeben, die das Erregungslicht selbst praktisch nicht absorbieren können. Die Thiacyaninmoleküle geben die von den Oxacyaninmolekülen übernommene Anregungsenergie in Form ihres charakteristischen Fluoreszenzlichtes wieder ab.

Bei größerem Abstand der beiden Farbstoffschichten ($z = 2-6$) geben die Oxacyaninmoleküle nur einen Teil der absorbierten Anregungsenergie an die Thiacyaninmoleküle weiter, einen anderen Teil emittieren sie als Fluoreszenzlicht. Bei großem Abstand schließlich ($z = 10$) findet praktisch keine Energiewanderung mehr statt, man beobachtet nur die blaue Fluoreszenz der Oxacyaninmoleküle.

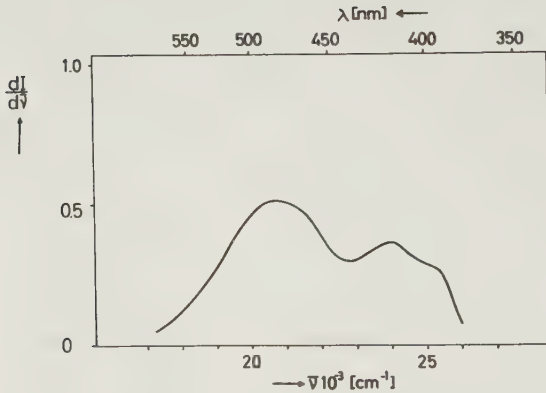
Die Fluoreszenzspektren einer solchen Reihe mit verschiedenen Abständen zwischen O und S ($z = 0, 2, 4, 6, 10$) sind in Fig. 18a bis Fig. 18e dargestellt. (Aufbau H O (0.010) Δ_z S (0.048)). Die Spektren sind so normiert aufgetragen, daß in einem Vergleichsspektrum einer Probe ohne Acceptor (Aufbau H O (0.010) Δ_{z+1}) die Fluoreszenzintensität im Maximum ($23\,800\text{ cm}^{-1}$) gleich 1 gesetzt ist.

Bei geringem Abstand (Fig. 18a, $x = 0$) beobachtet man ein Fluoreszenzspektrum mit einem Maximum bei $20\,500\text{ cm}^{-1}$, das dem einer Probe des Aufbaus H A S ($x_S = 0.048$) bei Anregung durch Licht der Wellenzahl $24\,700\text{ cm}^{-1}$ (405 nm) entspricht (Fig. 7b). Bei steigendem Abstand (Fig. 18b, $x = 2$) ist die

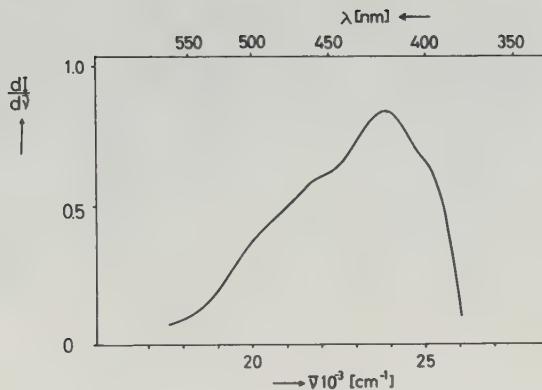
Fig. 18: Fluoreszenzspektren von Schichtensystemen mit Farbstoff O und S in verschiedenen Abständen (Anregung bei 366 nm)



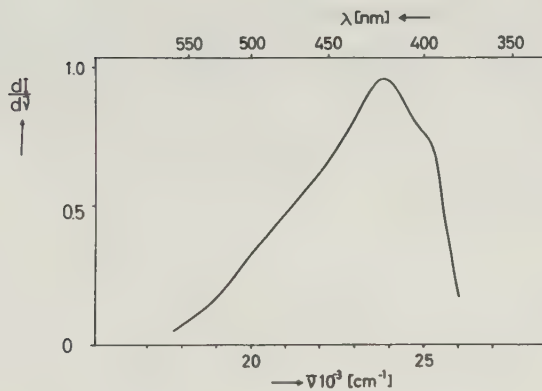
a) Aufbau H O S $d = 3 \text{ \AA}$



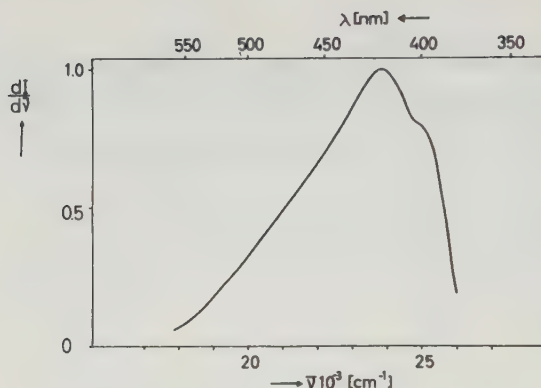
b) Aufbau H O A₂ S $d = 56 \text{ \AA}$



c) Aufbau $\text{H O A}_4 \text{ S}$ $d = 109 \text{ \AA}$



d) Aufbau $\text{H O A}_6 \text{ S}$ $d = 162 \text{ \AA}$



e) Aufbau H O A₁₀ S

d = 273 Å

relative Höhe dieser Bande kleiner geworden, und es erscheint zusätzlich ein Maximum bei $24\,100\text{ cm}^{-1}$ mit Schulter bei $25\,300\text{ cm}^{-1}$, wie man es in dem Spektrum einer Probe des Aufbaus H A O (oder H O A) der Konzentration $x_0 = 0.010$ findet (Fig. 16b). Das in Fig. 18b dargestellte Spektrum ist also eine Überlagerung des Fluoreszenzspektrums einer Probe H A S mit dem einer Probe H A O. Mit größerem Abstand der beiden Schichten ($z = 4,6$) nehmen die Maxima, die für das O-Spektrum charakteristisch sind, zu, während das für das S-Spektrum typische Maximum abnimmt. Bei $z = 10$ erhält man schließlich das reine Spektrum einer H A O - Probe gleicher Farbstoffkonzentration.

q, das Verhältnis der Quantenausbeute des Sensibilisators mit und ohne Acceptor läßt sich nach 3-3 als das Verhältnis der entsprechenden Fluores-

zenzintensitäten bei der gleichen Wellenzahl bestimmen. Dieses Intensitätsverhältnis wird im folgenden immer für die Wellenzahl $25\ 000\ \text{cm}^{-1}$ angegeben, bei der das O-Spektrum noch nicht von dem S-Spektrum überlagert ist.

Der Abstand d der beiden Farbstoffschichten bei Proben $H\ O\ A_z\ S$ für geradzahliges z ist nach (Fig. 19a) :

$$3-19 \quad d = z \cdot d_A + 2 \Delta$$

d_A ist die Dicke einer Arachidatschicht ($d_A = 26.5\ \text{\AA}$ (9))

Δ ist der Abstand des Chromophors von der Grenzfläche der Mischschichten und entspricht der halben Dicke des Chromophors. Nach Messungen an Kalottenmodellen erhält man $2\Delta = 3\ \text{\AA}$.

Für $z = 1$ ergibt sich nach (Fig. 19b) :

$$3-20 \quad d = d_A + d_F$$

d_F ist die Dicke einer Farbstoffmischschicht. (In den untersuchten Anordnungen kann in Näherung

$d_F = d_A = 26.5\ \text{\AA}$ angenommen werden.)

Die an Proben der Reihe $H\ O\ A_z\ S$ mit $x_0 = 0.010$ und $x_S = 0.048$ erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Der kritische Abstand d_0 ist aus q und d jeweils nach Gleichung 3-4 berechnet und hat

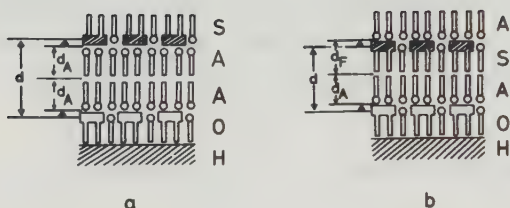


Fig. 19: Schema eines Schichtensystems

- a) Aufbau H O A_z S (z geradzahlig)
- b) Aufbau H O A S A

für die verschiedenen Abstände in guter Übereinstimmung einen mittleren Wert $d_0 = 64 \text{ \AA}$. Die Werte für d_0 bei sehr kleinem und sehr großem Abstand ($z = 0$, $z = 10$) lassen sich aus den Messungen nicht mehr mit genügender Genauigkeit bestimmen.* In Fig. 20 sind die Meßwerte für q gegen $\frac{d}{d_0} = \frac{d}{64 \text{ \AA}}$ aufgetragen. Man erkennt, daß sie durch die theoretisch nach 3-4 zu erwartende Kurve (durchgezogene Linie) gut dargestellt werden.

* Bei $z = 0$ ist der Abstand zwischen Sensibilisator- und Acceptorschicht ($d = 3 \text{ \AA}$) viel kleiner als der mittlere Abstand zweier Acceptormoleküle ($a = 24 \text{ \AA}$ nach Gleichung 3-6). Es ist somit q aus Gleichung 3-16 zu berechnen. Mit $r_0 = 50 \text{ \AA}$ (nach Gleichung 3-9 mit $h_F = 0.43$) und $R = 12 \text{ \AA}$ findet man $q = 0$, einen Wert, der mit dem gemessenen Wert $q = 0.015 \pm 0.005$ praktisch übereinstimmt.

Tabelle 7

($x_0 = 0.010$, $x_S = 0.048$)

Probenaufbau	z	q	d	$\frac{d}{d_0}$ (nach 3-4)	$\frac{d}{64}$ Å
H O S	0	0.015 ± 0.005	3 Å	(9 Å)	0.05
H O A S A	1	0.33 ± 0.02	53 Å	63 Å	0.83
H O A ₂ S	2	0.36 ± 0.03	56 Å	64 Å	0.87
H O A ₄ S	4	0.86 ± 0.02	109 Å	69 Å	1.70
H O A ₆ S	6	0.98 ± 0.01	162 Å	63 Å	2.54
H O A ₁₀ S	10	1.00 ± 0.01	273 Å	78 Å	4.26

$$\bar{d}_0 = 64 \text{ Å}$$

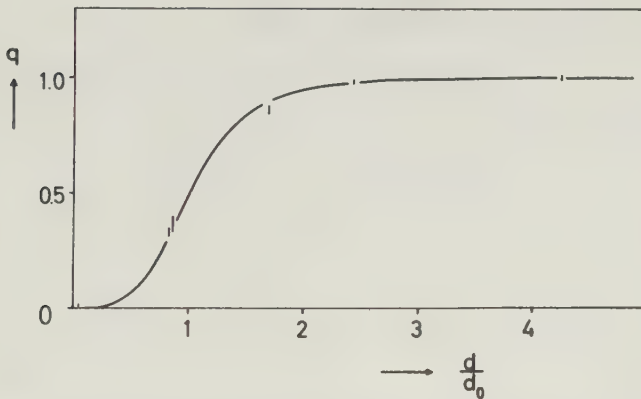


Fig. 20: Energiewanderung O (0.010) $\rightarrow$ S (0.048),
q aufgetragen gegen $\frac{d}{d_0}$

| Meßwerte q mit Fehlerbreite

durchgezogene Linie: theoretische Kurve

nach 3-4 mit $d_0 = 64 \text{ Å}$

Der kritische Abstand d_0 ist theoretisch durch 3-5 bestimmt. Mit den in Fig. 16b und Fig. 7b dargestellten Spektren des Sensibilisators und des Acceptors erhält man bei Annahme einer Fluoreszenzquantenausbeute des Sensibilisators $\eta_F = 1$ mit $\Omega = 0.85$

$d_{\text{theor}}(\eta_F=1) = 79 \text{ \AA}$, einen Wert, der um etwa 25 % größer ist als der experimentelle Wert $d_{\text{exp}} = 64 \text{ \AA}$.

Führt man den Unterschied zwischen diesen beiden Werten nur darauf zurück, daß die Quantenausbeute des Sensibilisators kleiner ist als der angenommene Wert $\eta_F = 1$, dann ist η_F aus Gleichung 3-21 zu bestimmen.

$$3-21 \quad \eta_F = \left(\frac{d_{\text{exp}}}{d_{\text{theor}}(\eta_F = 1)} \right)^4$$

Man erhält dann :

$$\begin{aligned} \eta_F &= \left(\frac{64}{79} \right)^4 \\ &= 0.43 \end{aligned}$$

3.2.2

Verdoppelt man die Konzentration des Acceptors, indem man auf beide Seiten der Sensibilisatorschicht jeweils im gleichen Abstand eine Acceptorschicht aufzieht (Aufbau H S A O A S A, Fig. 21a), dann wird d_0 erwartungsgemäß größer. Nach 3-5 ist $d_0 \sim E(\sqrt[1]{\eta_F})^{\frac{1}{2}}$, es ist

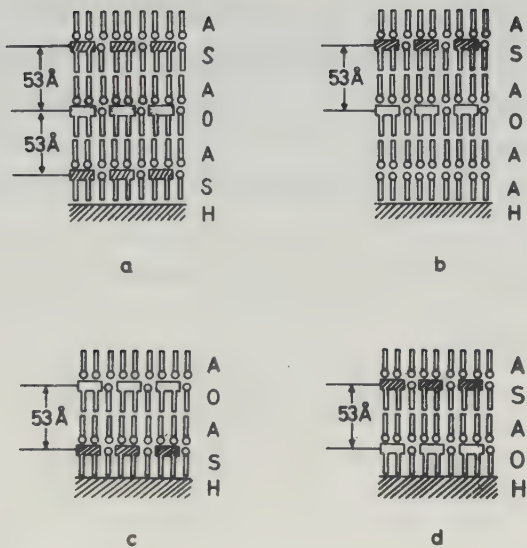


Fig. 21: Schichtensysteme (schematisch)

- a) Aufbau H S A O A S A
- b) Aufbau H A A O A S A
- c) Aufbau H S A O A
- d) Aufbau H O A S A

also zu erwarten, daß in diesem Fall d_0 um den Faktor $2^{\frac{1}{4}}$ zunimmt.

Die Meßergebnisse bestätigen diese Erwartung. An Proben, bei denen je eine Acceptorschicht auf beiden Seiten des Sensibilisators im Abstand $d = 53 \text{ \AA}$ aufgezogen ist (Fig. 21a), findet man den Wert $q = 0.22 \pm 0.03$ und

erhält daraus nach 3-4 $d_0 = 73 \pm 3 \text{ \AA}$. Bei Proben, die nur auf einer Seite des Sensibilisators eine Acceptor-schicht im Abstand $d = 53 \text{ \AA}$ tragen, erhält man unabhängig von der Reihenfolge der Schichten (H A A O A S A Fig. 21b, H S A O A Fig. 21c oder H O A S A Fig. 21d) den Meßwert $q = 0.33 \pm 0.02$. Nach 3-4 folgt daraus $d_0 = 63 \pm 2 \text{ \AA}$. Das Verhältnis der beiden d_0 -Werte ist somit

$$\frac{73 \pm 3}{63 \pm 2} \equiv 1.16 \pm 0.07$$

und stimmt mit dem erwarteten Wert $2^{\frac{1}{4}} = 1.19$ gut überein.

Ändert man dagegen die Konzentration des Acceptors in der Mischschicht, dann ändert sich die Form der Absorptionsspektren $E(\nu)$ und damit Ω . Diese einfachen Zusammenhänge zwischen d_0 und Acceptor-konzentration sind dann nicht mehr streng gültig. In Fig. 22a bis Fig. 22d ist für eine Meßreihe (Aufbau H O A S), in der bei konstanter Sensibilisatorkonzentration ($x_0 = 0,048$) die Konzentration x_S des Acceptors variiert wurde, gezeigt, daß sich auch aus diesen Messungen die theoretisch zu erwartende Abstandsabhängigkeit nach 3-4 ergibt. Für die Meßpunkte beim Abstand $d = 3 \text{ \AA}$ ($z = 0$) ist die Voraussetzung für die Gültigkeit von 3-4 ($d > a$) nicht mehr erfüllt. (vgl. Anmerkung S. 72). Diese Werte wurden deshalb nicht zur Berechnung des kritischen Abstands d_0 herangezogen. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Die aus diesen Darstellungen zu entnehmenden experimentellen Werte für den kritischen Abstand d_0 sind in Fig. 23 gegen $E(\sqrt{F})$, die Extinktion des Acceptors im Maximum der Fluoreszenz des Sensibilisators bei 430 nm ($23\,300\text{ cm}^{-1}$) aufgetragen.

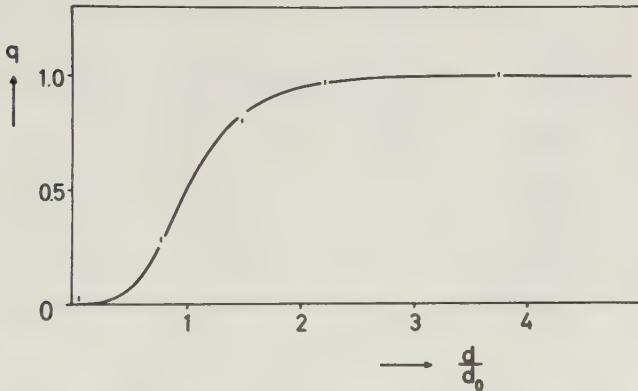
Fig. 22: Abstandsabhängigkeit der Energiewanderung

O (0.048) $\rightarrow$ S (x_S)

q aufgetragen gegen $\frac{d}{d_0}$

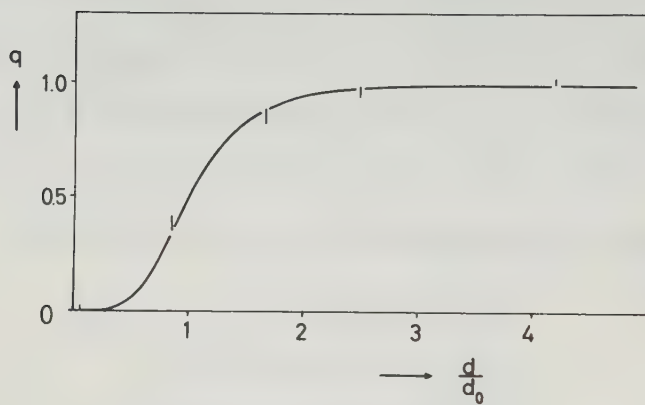
| Meßwerte q mit Fehlerbreite

durchgezogene Linie: theoretische Kurve nach 3-4



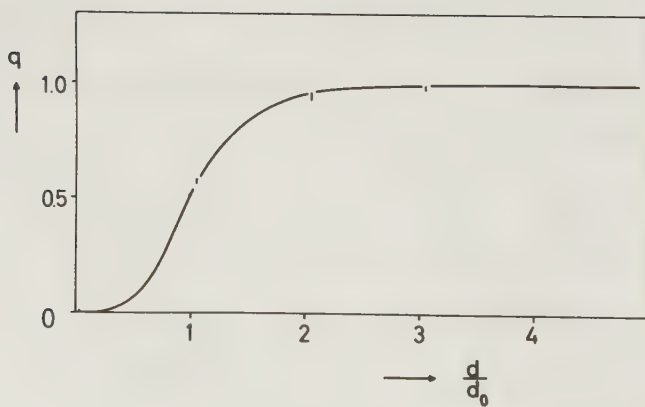
a) $x_S = 0.091$

$d_0 = 73\text{ \AA}$



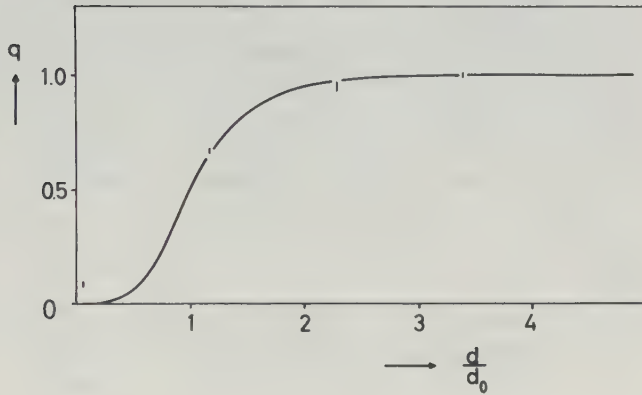
b) $x_S = 0.048$

$d_0 = 65 \text{ \AA}$



c) $x_S = 0.020$

$d_0 = 57 \text{ \AA}$



d) $x_S = 0.010$

$d_0 = 48 \text{ \AA}$

Tabelle 8

($x_0 = 0.048$)

x_S	$d_{0\text{exp}}$	$d_{0\text{theor}}(\eta_F=1)$ (nach 3-5)	$\eta_F^{\frac{1}{4}}$ (nach 3-21)	$E(\nu_F)$ ($\lambda_F=430 \text{ nm}$)	
0.091	73 \AA	89 \AA	0.84	0.0057	0.92
0.048	65 \AA	76.8 \AA	0.845	0.0037	0.85
0.020	53 \AA	64 \AA	0.835	0.0015	0.88
0.010	48 \AA	56.5 \AA	0.845	0.00085	0.90

$$\overline{\eta_F^{\frac{1}{4}}} = 0.84 \rightarrow \eta_F = 0.50$$

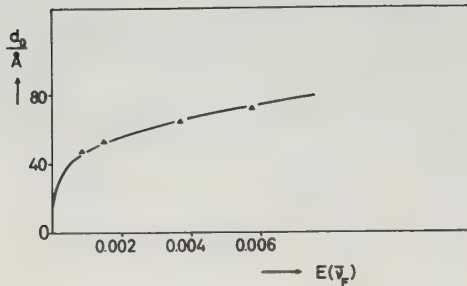


Fig. 23: d_{oexp} angetragen gegen $E(v_F)$
durchgezogene Linie: $d_o = 268 \text{ \AA} E(v_F)^{\frac{1}{4}}$
nach 3-5

Nach Tabelle 8 sind Ω und η_F praktisch konstant
($\Omega = 0.87$, $\eta_F = 0.50$), und es ist daher zu erwarten,
daß die Meßpunkte auf der Kurve $d_o = \sigma E(v_F)^{\frac{1}{4}}$ liegen
(durchgezogene Linie in Fig. 23). Der Faktor σ ist
nach 3-5

$$\begin{aligned}\sigma &= 0.127 \cdot \frac{4 \cdot 300}{1.49} \cdot 0.87 (0.50)^{\frac{1}{4}} \\ &= 268 \text{ \AA} .\end{aligned}$$

Aus Fig. 23 wird ersichtlich, daß die berechnete Kurve
die Lage der Meßpunkte gut wiedergibt.

3.2.3

Für die Acceptorkonzentration $x_S = 0.001$ ist nach 3-6
der mittlere Abstand zweier benachbarter Acceptormole-
küle sehr groß ($a = 158 \text{ \AA}$). Aus den Meßwerten für q

läßt sich d_0 nach Gleichung 3-4 nicht bestimmen.

Nach Gleichung 3-5 erhält man mit $\Omega = 0.81$ und

$\eta_F = 0.50$ einen Wert $d_{0\text{theor}} = 23.5 \text{ \AA}$. In Fig. 24

sieht man, daß die Kurve nach 3-4 den Verlauf der

Meßwerte für große Abstände ($d > 100 \text{ \AA}$) noch in Näherung

beschreiben kann. Der Meßwert für q bei sehr kleinem

Abstand ($d = 3 \text{ \AA}$) liegt mit $q_{\text{exp}} = 0.56 \pm 0.03$ sehr

viel höher als der nach 3-4 zu erwartende theoretische

Wert $q_{\text{theor}} = 0.01$. Diese Abweichung rührt daher, daß

hier d ($3 \text{ \AA}$) sehr viel kleiner ist als der mittlere

Abstand a ($158 \text{ \AA}$) zweier Acceptormoleküle. Es ist also

statt 3-4 Gleichung 3-16 zu verwenden.

Der kritische Abstand r_0 ergibt sich nach 3-9 mit

$\eta_F = 0.50$ und $\frac{1}{\sigma} = 19\,550 \text{ \AA}^2$ zu $r_0 = 48.5 \text{ \AA}$.

Mit $r_0 = 48.5 \text{ \AA}$ und $R = 79 \text{ \AA}$ findet man nach 3-16

einen Wert $q_{\text{theor}} = 0.68$, der etwa 15 % größer ist

als der experimentelle Wert $q_{\text{exp}} = 0.56 \pm 0.03$.

3.2.4

In Fig. 20, 22b und 25 werden die Ergebnisse einer Meßreihe gezeigt, in der bei konstanter Acceptorkonzentration ($x_S = 0.048$) die Konzentration des Sensibilisators variiert wurde. (Probenaufbau $H_2O(x_0)A_zS(0.048)$). Die Meßergebnisse lassen sich durch entsprechende Kurven nach Gleichung 3-4 darstellen. In Tabelle 9 sind die aus diesen Messungen erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt. Man sieht, daß die nach Gleichung 3-21 berech-

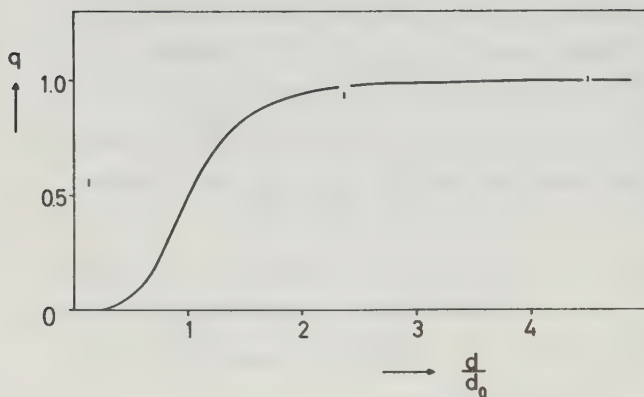


Fig. 24: Abstandsabhängigkeit der Energiewanderung

O (0.048) $\rightarrow$ S (0.001)

q aufgetragen gegen $\frac{d}{d_0}$

| Meßwerte q mit Fehlerbreite

durchgezogene Linie: theoretische Kurve nach 3-4

$$d_0 = 23.5 \text{ \AA}$$

Tabelle 9

($x_S = 0.048$)

x_0	d_{oexp}	$d_{\text{otheor}}(\eta_F=1)$ (nach 3-5)	$\eta_F^{\frac{1}{4}}$ (nach 3-2)	η_F	Ω
0.091	57 Å	79 Å	0.72	0.26	0.92
0.048	65 Å	77 Å	0.845	0.51	0.85
0.010	64 Å	79 Å	0.81	0.45	0.935

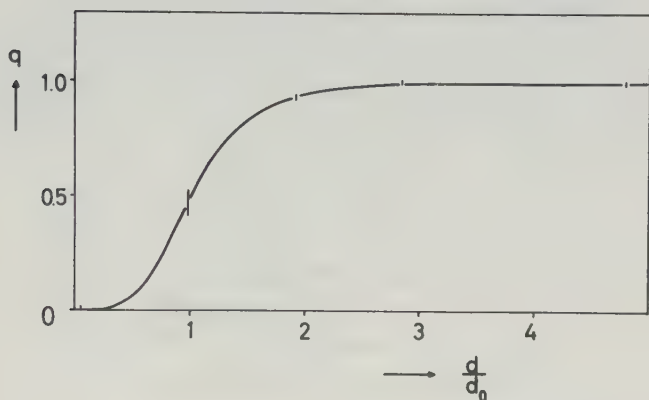


Fig. 25: Abstandsabhängigkeit der Energiewanderung
 O (0.091) $\rightarrow$ S (0.048)
 q aufgetragen gegen $\frac{d}{d_0}$
 | Meßwerte q mit Fehlerbreite
durchgezogene Linie: theoretische Kurve nach 3-4
 $d_0 = 57 \text{ \AA}$

neten Werte für η_F im Bereich $x_0 = 0.01$ bis 0.048 den Wert $\eta_F = 0.5$ haben, während bei der Sensibilisator-konzentration $x_0 = 0.091$ der Wert $\eta_F = 0.3$ gefunden wird. Die so erhaltenen Quantenausbeuten η_F unterscheiden sich von den auf üblichem Weg aus Fluoreszenzmessungen ermittelten Werten. Für O-Schichten

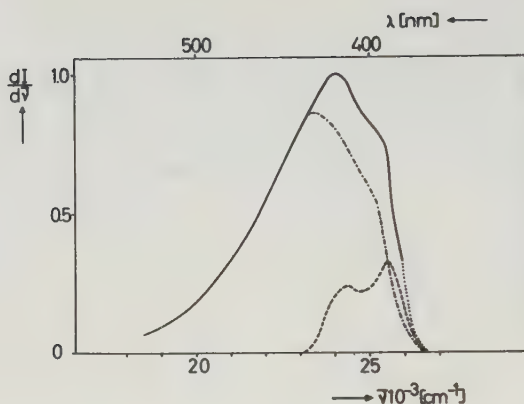


Fig. 26: Fluoreszenzspektrum einer Probe des
Aufbaus H O (0.001) Å
durchgezogene Linie: gemessene Fluoreszenz
strichpunktierte Linie: Fluoreszenzspektrum
der Dimeren
gestrichelte Linie: Fluoreszenzspektrum der
Monomeren

($x_0 = 0.091$) wird eine Quantenausbeute 0.05 angegeben, die sehr viel kleiner ist als die hier gefundene Quantenausbeute $\eta_F = 0.3$. Entsprechende Ergebnisse sind für die Energiewanderung vom Farbstoff O zu Gold festgestellt und dort näher diskutiert worden (5).

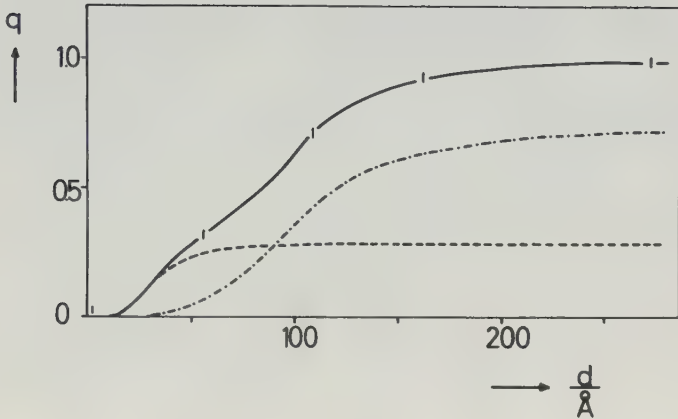


Fig. 27: Abstandsabhängigkeit der Energiewanderung

O (0.001) $\rightarrow$ S (0.048)

q aufgetragen gegen d

| Meßwerte q mit Fehlerbreite

durchgezogene Linie: theoretische Kurve nach 3-4

mit $c = 0.72$ $c' = 0.28$

$d_0 = 100 \text{ \AA}$ $d'_0 = 32 \text{ \AA}$

strichpunktierte Linie:

$$q = 0.72 \left[1 + \left(\frac{d}{100} \right)^4 \right]^{-1}$$

gestrichelte Linie:

$$q = 0.28 \left[1 + \left(\frac{d}{32} \right)^4 \right]^{-1}$$

3.2.5

Die Meßwerte, die an Proben mit $x_0 = 0.001$ und $x_S = 0.048$ erhalten werden, lassen sich nicht durch eine Kurve nach Gleichung 3-4 darstellen. In Fig. 26 ist gezeigt, daß man das Fluoreszenzspektrum des Sensibilisators zerlegen kann in einen Anteil der Dimeren und in einen Anteil der Monomeren. Das Fluoreszenzspektrum der Monomeren (gestrichelte Linie) wird erhalten, wenn man von der gemessenen Kurve (durchgezogene Linie) das Fluoreszenzspektrum der Dimeren abzieht, wobei als Dimerenspektrum das Fluoreszenzspektrum der Farbstoffschicht ($x_0 = 0.048$) betrachtet wird. Das so erhaltene Fluoreszenzspektrum der Monomeren entspricht dem Fluoreszenzspektrum, das man in sehr verdünnten Lösungen des entsprechenden Farbstoffs ohne Stearylketten erhält (19). Es liegt somit der Fall vor, daß zwei Schichten verschiedener Sensibilisatoren im gleichen Abstand von der Acceptorschicht sind. Man hat daher von Gleichung 3-18 auszugehen; darin ist die Größe $\frac{c}{c'}$ durch das Fluoreszenzspektrum gegeben (Fig. 26): aus dieser Figur findet man bei $\lambda = 400 \text{ nm}$, der Wellenlänge, bei der die experimentellen q -Werte bestimmt werden, $\frac{I_{400}}{I_{500}} = \frac{c}{c'} = 2.54$, damit ergeben sich wegen $c + c' = 1$ die Werte $c = 0.72$ (Dimeren) und $c' = 0.28$ (Monomere).

Die Kurve in Fig. 27 stellt die mit diesen Werten und den Werten $d_0 = 100 \text{ \AA}$ und $d'_0 = 32 \text{ \AA}$ nach Gleichung 3-18

sich ergebende Abhängigkeit der Größe q von d dar.

Die Meßpunkte liegen auf der Kurve. Aus dem Wert für d'_0 ergibt sich mit $\Omega = 1.03$ nach Gleichung 3-5 und Gleichung 3-21 für die Quantenausbeute der Monomeren $\eta'_F = 0.03$.

Der Vergleich der Absorptions- und Fluoreszenzspektren des Farbstoffs O (Fig. 16a) läßt eine so kleine Quantenausbeute der Monomeren erwarten, da der Anteil der Monomeren im Fluoreszenzspektrum sehr viel kleiner ist als im Absorptionsspektrum. Der d_0 -Wert, der den Dimeren zugeschrieben wird (100 Å), ist größer als der im Abschnitt 3.2.4 für $x_0 = 0.048$ gefundene Wert 65 Å.

4 EXPERIMENTELLER TEIL

4.1 Chemikalien

Arachinsäure puriss. und
Dimethyldichlorsilan puriss.
wurden von der Fa. Fluka Buchs S.G. Schweiz
bezogen.
N,N'-Distearyl-oxa-cyanin-jodid
N,N'-Distearyl-oxa-thia-cyanin-jodid und
N,N'-Distearyl-thia-cyanin-jodid
wurden von Dr. J. SONDERMANN im physikalisch-
chemischen Institut der Universität Marburg
hergestellt. (20)

4.2 Herstellung der Proben

4.2.1

Als Träger dienten Glasplättchen (Objektträger)
38 mm × 13 mm, 1.0 mm - 1.2 mm dick.
Jeweils 15 Gläschen werden auf einer Platte aus
Polypropylen durch Unterdruck gehalten und unter
heißem Wasser mit einer weichen rotierenden Bürste
sorgfältig gebürstet. Sie werden dann einzeln mit
entionisiertem Wasser gründlich gespült und in einen
Glasständer gestellt, der verhindert, daß die Gläs-
chen sich gegenseitig berühren und dabei verkratzt
werden.

In diesem Glasständer werden die Gläschen 2 Stunden bei 110°C mit Chromschwefelsäure behandelt. Nach dem Abkühlen der Chromschwefelsäure werden die Gläschen mit bidestilliertem Wasser gründlich gespült und in NaOH (pH 11-12) gestellt.

Nach etwa 12 Stunden werden die Gläschen aus der Natronlauge herausgenommen, mit bidestilliertem Wasser gespült und im warmen Luftstrom eines Föhns getrocknet. Auf die trockenen Gläschen werden direkt 5 Schichten Cadmiumarachidat (pH 5-5.5) aufgezogen. So hydrophobierte Gläschen wurden für die Untersuchungen in Kap. 2.3 verwandt.

Für alle anderen Untersuchungen wurden mit Dimethyldichlorsilan hydrophobierte Gläschen verwandt. (21)

Die Gläschen werden in der beschriebenen Weise gereinigt. Nach der Behandlung mit Natronlauge werden sie mit bidestilliertem Wasser gespült und im Vacuum-exsiccator über Silicagel getrocknet (etwa 12 Stunden). Die trockenen Gläschen werden dann in eine Lösung von 10 g Silan in 200 ml CHCl_3 getaucht. Nach 15 Minuten werden sie herausgenommen, zum Abspülen des Chloroforms kurz (10 sec.) in Methanol und dann in bidestilliertes Wasser gestellt. Beim Herausnehmen aus dem Wasser sind die Gläschen hydrophob. Das Silan hat mit den Hydroxylgruppen an der Glasoberfläche unter

HCl-Entwicklung reagiert, und die Methylgruppen der gebundenen Silanmoleküle machen die Oberfläche hydrophob. (Fig. 28)

Das Silanverfahren lieferte hydrophobisierte Gläschen in besserer Ausbeute und mit geringerem Aufwand als das Standardverfahren der Hydrophobierung mit Fettsäureschichten. Die Schichten ziehen auf silanisierten Gläschen besser auf.

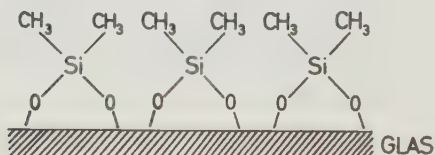


Fig. 28: Glasoberfläche nach Behandlung mit $\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \text{Cl}_2$

4.2.2

Der Trog, auf dessen Oberfläche die Gläschen gespreitet wurden, ist aus Plexiglas gearbeitet. Er hat die Innenmaße 28 cm × 45 cm bei einer Tiefe von 9 cm. Da Plexiglas in Berührung mit Wasser quillt, und die Trogwände sich deshalb und infolge des hydrostatischen Druckes verformen, wurden zur Führung des Schwimmers Führungsschienen aus Polypropylen in den Trog eingebaut. (Fig. 29a) Diese Schienen (2,5 cm breit, 1 cm dick, 43 cm lang) können mit Hilfe von Exzenter-

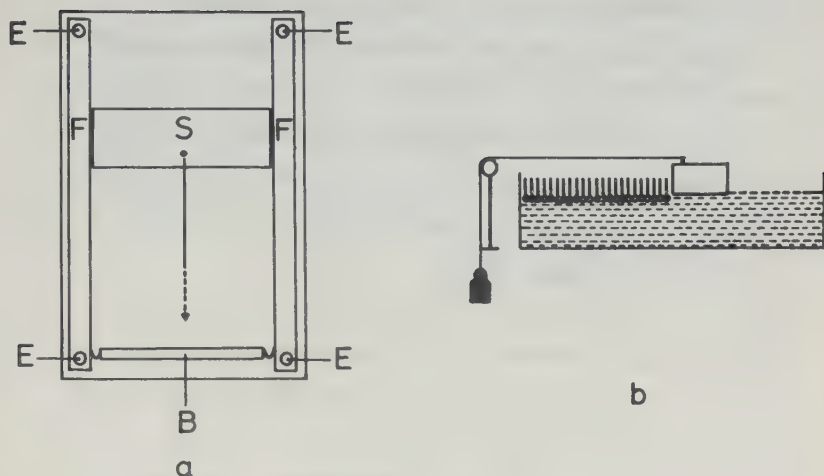


Fig. 29: a) Aufsicht des Troges (schematisch)

- E Exzeterschrauben
- S Schwimmer
- F Führungsschiene
- B Meßbarriere

b) System zur Erzeugung des Oberflächenschubs

schrauben so justiert werden, daß sie auch bei Verformung der Außenwände parallel zueinander bleiben. Zum Schutz gegen Staub ist der Trog mit einer Glasplatte bedeckt.

Der Schwimmer (20 cm × 8 cm, 1 cm dick) ist aus Polypropylen gearbeitet. Er kann von außen mit Hilfe eines Magneten bewegt werden, der auf einen zweiten

auf dem Schwimmer befestigten Magneten wirkt. Die Spreitfläche ist vorne durch eine schwimmende Barriere abgesperrt, die mit einer Filmwaage mit elektrischer Anzeige verbunden ist. Diese Meßeinrichtung entspricht der des BÜCHERSCHEN Langmuir-Troges (22), an dem die beschriebenen Schubflächen-diagramme gemessen wurden.

Die zum Spreiten benutzte Trogoberfläche wird mit Hilfe von vier nebeneinander angebrachten Absaugspitzen, die mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden sind, gereinigt. Eine zweite Reihe von Absaugspitzen dient zur Reinigung der Fläche hinter dem Schwimmer.

Das beschriebene Trogsystem arbeitet nur dann befriedigend, wenn das Niveau der Wasseroberfläche um nicht mehr als 1-2 mm schwankt. Da beim Absaugen der Filme immer etwas Wasser mitgesaugt wird, wurde eine Wasserstandsregelung eingebaut, die innerhalb einer Toleranz von ± 1 mm die Höhe des Wasserspiegels konstant hält.

Der Schub wird nach SHER und CHANLEY (24) erzeugt. Ein Gewicht zieht den Schwimmer nach vorn, beide sind durch einen Perlonfaden verbunden, der über eine Umlenkrolle läuft (Fig. 29b). Als Umlenkrolle dient ein Stück Kapillarrohr (1 cm lang), das auf V 2A - Draht läuft und dem eine Kerbe zur Führung des Fadens eingeschliffen ist.

Als Badflüssigkeit diente bidestilliertes Wasser, in dem CdCl_2 gelöst war ($c = 3 \times 10^{-4} \text{ m}$), der pH war auf 5-5.5 eingestellt. Die Temperatur des Bades betrug im allgemeinen $21-23^\circ \text{ C}$.

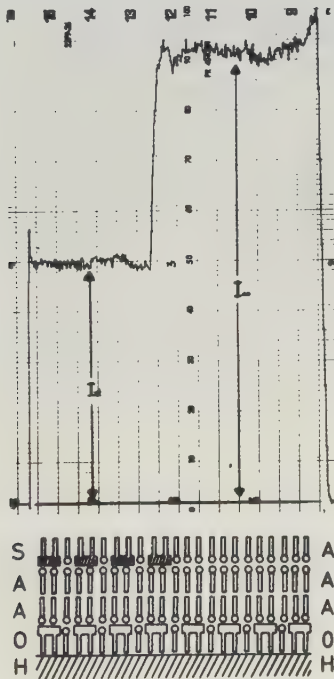


Fig. 30: unten: Aufbau des Schichtensystems zur Bestimmung von I_d und I_∞
oben: Meßkurve

4.3 Messung der Proben

4.3.1

Die Absorptionsspektren in Lösung wurden am registrierenden Spektralphotometer Cary 14 der Applied Physics Corporation Monrovia, Calif. USA , gemessen.

Die Extinktionsspektren der Aufbauschichten wurden für Extinktionen $E > 0.01$ am gleichen Gerät gemessen.

Kleinere Extinktionen wurden an der von DREXHAGE (4) beschriebenen Anlage gemessen, die es gestattet, Absorptionen von 1 % noch mit einer relativen Genauigkeit von 10 % zu messen.

Als Vergleich dient bei allen Absorptionsmessungen ein Gläschen, das eine der Schichtenzahl der Meßprobe entsprechende Zahl Arachidatschichten trägt.

4.3.2

Die zur Messung der Fluoreszenzspektren benutzte Anlage hat MÖBIUS (5) beschrieben.

4.3.3

Die Energiewanderungsproben wurden in der allgemein zu Fluoreszenzmessungen verwandten Anlage gemessen. Die Gläschen sind auf einem Schlitten befestigt, der von einem Motor auf einer Schiene so bewegt wird,

daß der schmale Streifen des Anregungslichts ($4 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$) nacheinander die ganze Probe überstreicht und auf dem Schreiber der Verlauf der Fluoreszenzintensität längs der Tauchrichtung des Gläschens aufgeschrieben wird.

Die Proben sind so aufgebaut, daß die Sensibilisatorschicht das ganze Gläschen bedeckt, während die Acceptorschicht nur auf die untere Hälfte aufgezogen ist.

Fig. 30 zeigt den Verlauf einer solchen Kurve.

Unregelmäßigkeiten in der Schicht und das Rauschen der Meßapparatur ergeben kleine Schwankungen im geradlinigen Verlauf der Kurven. Die gemessenen Kurven können aber leicht durch Geraden angenähert werden und zeigen damit, daß keine wesentlichen Unregelmäßigkeiten in den Schichten vorhanden sind.

4.3.4

Die beschriebenen Schichtanordnungen liefern noch nach 30 Tagen praktisch den gleichen Wert für die relative Fluoreszenzintensität q wie direkt nach ihrer Herstellung. Es ist damit auszuschließen, daß die Moleküle durch Diffusion ihre gegenseitige Lage verändern.

Die Meßwerte für q sind von der Temperatur des Bades beim Herstellen der Proben abhängig. Sie werden mit wachsender Badtemperatur etwas kleiner, der Effekt liegt jedoch im Arbeitsbereich $T = 22 \pm 1^\circ \text{ C}$ innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen.

5 ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung von monomolekularen Schichten oberflächenaktiver Cyaninfarbstoffe beschrieben. Die untersuchten N,N'-Distearyl-cyanin-farbstoffe werden mit Cadmiumarachidat gemischt auf eine Wasseroberfläche gespreitet und auf Glasträger aufgezogen.

Sie bilden in diesen Mischschichten, ähnlich wie in Lösung, konzentrationsabhängige Assoziatgleichgewichte. Bei niedriger Farbstoffkonzentration ändern sich die Spektren mit der Konzentration, wie es für ein Monomeren-Dimeren-Gleichgewicht typisch ist.

Die Spektren der Schichten mit hoher Farbstoffkonzentration lassen auf die Bildung von Vielfachassoziaten des SCHEIBESCHEN Typs schließen.

Diese Gleichgewichte sind nicht nur von der Konzentration des Farbstoffs in der Schicht, sondern auch von der Reihenfolge der aufgezogenen Schichten abhängig. Farbstoffmoleküle in direkt benachbarten Schichten können in Wechselwirkung treten und dadurch die Lage der Assoziatgleichgewichte verschieben.

Bei hoher Farbstoffkonzentration beobachtet man Excimere, die von Farbstoffmolekülen aus verschiedenen Schichten gebildet werden.

Die Cyaninmoleküle liegen mit ihren Molekülebenen parallel zur Schichtebene direkt an der Schichtgrenze.

Die Stearylketten sind abgewinkelt und sind in der Mischschicht parallel zu den aliphatischen Ketten der Arachidatmoleküle eingebaut.

Es werden Anordnungen dieser Mischschichten hergestellt, an denen man den Energieübergang zwischen monomolekularen Farbstoffschichten ungestört durch Trivialeffekte beobachten kann. Als Sensibilisator wird N,N'-Distearyl-oxa-cyanin-jodid verwandt, als Acceptor dient N,N'-Distearyl-thia-cyanin-jodid.

Die beiden Farbstoffschichten werden durch Zwischenschichten aus Cadmiumarachidat in definiertem Abstand voneinander gehalten.

Die Abhängigkeit der Fluoreszenz des Sensibilisators vom Abstand der beiden Schichten wird quantitativ untersucht. Die Meßergebnisse stimmen mit den theoretisch zu erwartenden Ergebnissen weitgehend überein.

6 LITERATUR

- (1) H.KUHN und M.M.ZWICK Z.f. Naturforschung
 17a, 411 (1962)
- (2) H.KUHN und M.M.ZWICK, Ber. Bunsenges.f. Phys.Chem.
 K.H.DREXHAGE 67, 62 (1963)
- (3) P.TILLMANN Diplomarbeit (Mbg. 1964)
- (4) K.H.DREXHAGE Dissertation (Mbg. 1964)
- (5) D.MÖBIUS Dissertation (Mbg. 1965)
- (6) J.PERRIN C.R. hebd.Séances Acad.Sci.
 184, 1097 (1927)
- (7) I.LANGMUIR Trans.Far.Soc. (London)
 15.3, 62 (1920)
- (8) K.L.BLODGETT J.Am.Chem.Soc.
 56, 495 (1934)
- (9) H.KUHN und P.BARTH, 2.Internationales Farben-
 K.H.BECK, K.H.DREXHAGE, symposium 1964,
 D.MÖBIUS, D.MOLZAHN, Verlag Chemie Heidelberg
 K.RÖLLIG, F.P.SCHÄFER,
 W.SPERLING, M.M.ZWICK
- (10) H.KUHN und H.BÜCHER, Molecular Crystals
 K.H.DREXHAGE, M.FLECK, (im Druck)
 D.MÖBIUS, F.P.SCHÄFER,
 J.SONDERMANN, W.SPERLING,
 P.TILLMANN, J.WIEGAND
- (11) J.WIEGAND Diplomarbeit (Mbg. 1965)
- (12) K.H.BECK Diplomarbeit (Mbg. 1963)
- (13) G.SCHEIBE Kolloid Zeitschrift
 82.1, (1938)
- (14) K.LESCH Dissertation (Mbg. 1959)

- (15) TH.FÖRSTER und
H.KASPER
Z.f. physikal.Chemie
1, 275 (1954)
- (16) H.KAUTSKY
Biochem. Z., 291, 271 (1937)
- (17) F.HIRAYAMA
J.Chem.Phys., 42, 3163 (1965)
- (18) P.F.JONES und M.NIED
J.Chem.Phys., 43, 3759 (1965)
- (19) D.MOLZAHN
Diplomarbeit (Mbg. 1961)
- (20) J.SONDERMANN
unveröffentlicht
- (21) J.T.DAVIES und
E.K.RIDEAL
Interfacial Phenomena (p.36)
Acad. Press, New York (1961)
- (22) H.BÜCHER
unveröffentlicht
- (23) I.H.SHER und
J.D.CHANLEY
Rev.Sci.Instr.
26, 266 (1955)

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Kuhn,
danke ich herzlich für die Unterstützung bei der
Durchführung dieser Arbeit.

Lebenslauf

Ich wurde am 2. September 1936 in Frankfurt am Main geboren. Ich besuchte von Herbst 1942 bis Herbst 1946 die Volksschule in Treysa (Bez. Kassel); anschließend wurde ich Schüler des Realgymnasiums in Treysa. Dort legte ich Ostern 1956 die Reifeprüfung ab.

Vom Sommer-Semester 1956 bis zum Winter-Semester 1959/60 studierte ich an der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt Chemie und legte dort am 12.11.1959 das Diplomvorexamen ab. Vom Sommersemester 1960 bis zum Winter-Semester 1962/63 studierte ich an der Philipps-Universität Marburg Chemie, wo ich am 30.10.1962 das Diplomexamen für Chemiker ablegte. Seit Dezember 1965 bin ich als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle im physikalisch-chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg tätig.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten Balli, Czerny, Dänzer, Dimroth, Fischer, Gleu, Götte, Hafner, Halbsguth, Hartmann, Hünig, Kirsch, Kuhn, Magnus, Müser, Musso, O'Daniel, Royen, Sauer, Schläfer, W.Schmid, M.Schmidt, Starke, Wieland.

